



Tiago Miguel Curado Gonçalves

Licenciado em Ciências de Engenharia Mecânica

Soldadura TIG da Liga de Alta Entropia CrMnFeCoNi

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Mecânica

Orientador: Professor Doutor João Pedro de Sousa
Oliveira, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Telmo Jorge Gomes dos Santos

Arguente: Prof. Doutor Francisco Manuel Braz Fernandes

Vogal: Prof. Doutor João Pedro de Sousa Oliveira



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2019

Soldadura TIG da Liga de Alta Entropia CrMnFeCoNi

Copyright © 2019 Tiago Miguel Curado Gonçalves

Faculdade de Ciências e Tecnologia e Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

O tempo corre, não anda
E é ele quem manda no destino deste jogo

Agradecimentos

Ao meu orientador, o Professor Doutor João Pedro de Sousa Oliveira, pela oportunidade de realizar este trabalho, por toda a orientação, disponibilidade e apoio constante ao longo das várias etapas e pela motivação demonstrada.

Aos técnicos Sr. Paulo Magalhães e Sr. António Campos do Laboratório de Processamento Mecânico de Materiais e Laboratório de Caracterização de Materiais do DEMI – Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial da FCT-UNL – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, pela constante disponibilidade para auxiliar em tudo o que era preciso, principalmente na parte experimental do polimento de amostras.

Ao Professor Doutor Francisco Braz Fernandes do CENIMAT – Centro de Investigação de Materiais da FCT-UNL pelo uso da máquina dos ensaios de tração e à Doutora Daniela Gomes do CENIMAT pelas análises de SEM/EDS. Ao Professor Doutor Alexandre Velhinho do CENIMAT pela formação dada no microscópio ótico.

Um sincero obrigado aos meus colegas, em particular à Beatriz Crispim, Gonçalo Serrano, Ana Sousa e Miguel Pinto, que me acompanharam durante os últimos 5 anos, pelo companheirismo, apoio e otimismo mesmo em tempos difíceis. Um agradecimento especial aos meus colegas Tiago Rodrigues e Valdemar Duarte pelas sugestões técnicas e práticas.

À minha Joana, por toda a paciência e apoio incondicional que me possibilitou ultrapassar os momentos menos fáceis de forma mais tranquila.

Aos meus pais, por todo o esforço que fizeram e pelo apoio e carinho que ao longo destes meses me transmitiram. Agradeço também muito a confiança que depositam em mim e que me faz acreditar sempre que é possível.

Por fim, queria ainda agradecer de um modo geral a todos aqueles com que me cruzei durante esta caminhada, mesmo não tendo referindo o nome, e que de uma maneira ou de outra contribuíram para facilitar e melhorar este percurso.

Resumo

Recentemente, as ligas de alta entropia (LAE) têm suscitado a atenção e a curiosidade por parte dos investigadores que se dedicam a esta matéria, devido às suas notáveis características e propriedades mecânicas. Estas, podem ter aplicação nas mais diversas áreas, tal como na indústria aeroespacial, construção de plataformas petrolíferas, indústria da energia e construção naval.

Das diferentes classes existentes de LAE, a CrMnFeCoNi, foi a primeira a ser apresentada e consequentemente, a mais estudada. Deste modo, as LAE estão a surgir como principais substitutas dos aços austeníticos inoxidáveis e dos aços com alto teor de níquel (9%) para aplicações criogénicas.

Assim, e por forma a aumentar as potenciais aplicações de qualquer liga de engenharia, existe a necessidade de desenvolver técnicas avançadas de união de materiais. Portanto, existe um grande interesse de promover a união de LAE sem comprometer as suas características e propriedades.

O presente estudo, incide sobre a produção de cordões de soldadura autogéneos de uma LAE – CrMnFeCoNi, através do processo de soldadura TIG (*Tungsten Inert Gas*). Os cordões foram avaliados, de forma a compreender o impacto da soldadura nas propriedades microestruturais e mecânicas dos mesmos.

Foi possível verificar que a LAE – CrMnFeCoNi apresenta uma boa soldabilidade e não foram observados defeitos. Os resultados obtidos, mostram que, a tensão de cedência (σ_c) e de rotura (σ_R), assim como, a ductilidade, são inferiores em comparação com o material base.

Palavras-chave: Liga de alta entropia, Ligas de alta entropia - CrMnFeCoNi, Soldadura TIG.

Abstract

Recently, high entropy alloys have been attracting significant attention and curiosity, due to their remarkable characteristics and mechanical properties. These may have applications in the most diverse areas, such as in the aerospace industry, construction of oil rigs, energy industry and shipbuilding.

From the different existing classes of high entropy alloys, CrMnFeCoNi was the first to be presented and, consequently, the most studied. However, high entropy alloys are emerging as the main substitute for stainless austenitic steels and high nickel steels (9%) for cryogenic applications.

Thus, in order to increase the number of potential applications of any engineering alloy, there is need to develop advanced material joining techniques. Hence, it is of great interest to promote the union of high entropy alloys without compromising their characteristics and properties.

The present study focuses on the production of autogenous beads of a high entropy alloy - CrMnFeCoNi, through gas tungsten arc welding.

The produced samples were evaluated in order to understand the impact of welding on the microstructural and mechanical properties of the welds.

It was found that the high entropy-CrMnFeCoNi alloy shows good weldability and no defects were observed. Also, the results show that the yield stress (σ_C) and the ultimate tensile strength (σ_R), as well as the ductility, are lower compared to the base material.

Keywords: *High entropy alloy, High entropy alloys - CrMnFeCoNi, TIG welding.*

Índice

1.....	1
Introdução	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Estrutura da Dissertação.....	2
2.....	3
Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Nascimento das ligas de alta entropia multi-componentes.....	3
2.2 Conceitos básicos e fatores que afetam a formação de ligas de alta entropia	4
2.2.1 Os quatro principais efeitos nas ligas de alta entropia	8
2.2.2 Formação de soluções sólidas simples	9
2.2.3 Aplicações das ligas de alta entropia.....	10
2.3 Soldabilidade das ligas de alta entropia	11
2.3.1 Soldadura TIG	11
2.3.2 Soldabilidade da liga de alta entropia CrMnFeCoNi	14
3.....	15
Procedimento Experimental	15
3.1 Caraterização do material.....	15
3.2 Equipamento	15
3.2.1 Equipamento de soldadura e sistema de movimento.....	15
3.3 Abordagem Experimental	17
3.4 Técnicas de Caraterização.....	19
3.4.1 Microscopia ótica	19
3.4.2 Ensaio de microdureza.....	19
3.4.3 Ensaio mecânicos – Ensaio de tração uniaxial.....	20
3.4.4 Microscopia eletrônica de varrimento	20
4.....	21

Resultados e Discussão	21
4.1 Caracterização microestrutural através de microscopia ótica	21
4.2 Caracterização microestrutural através de medidas de microdureza (HV)	26
4.3 Caraterização das propriedades mecânicas	35
4.3.1 Ensaios de tração uniaxial.....	35
5.....	41
Conclusões e Trabalhos futuros	41
Bibliografia	43

Índice de Figuras

Figura 1 - (a) Sistema esquemático de uma liga ternária. (b) Sistema esquemático de uma liga quaternária. Adaptado de [6].	3
Figura 2 - O efeito da ΔS_{mix} , ΔH_{mix} e δ na formação de fases de LAE e de vidros metálicos multi-componentes. Adaptado de [15].	7
Figura 3 – Esquema do processo de soldadura TIG, adaptado de [6].	12
Figura 4 - Características dos tipos de corrente para a soldadura TIG. Adaptado de [6].	13
Figura 5 - Tocha de soldadura TIG utilizada.	17
Figura 6 - (a) Cordão soldadura na face. (b) Cordão de soldadura na raiz.	18
Figura 7 - Representação esquemática da medição de microdureza de uma amostra.	20
Figura 8 - Cordão de soldadura.	21
Figura 9 - Seção transversal de uma amostra soldada.	22
Figura 10 - Macrografia da soldadura #2_LAE_1, com regiões específicas identificadas com as letras de “a” a “c”.	23
Figura 11 - Micrografias óticas da zona de fusão das regiões identificadas na Figura 10	23
Figura 12 - Macrografia da soldadura #7_LAE_2, com regiões específicas identificadas com as letras de “a” a “c”.	24
Figura 13 - Micrografias óticas da zona de fusão das regiões identificadas na Figura 12.	24
Figura 14 - Macrografia da amostra #2_LAE_1_800°C_1H.	25
Figura 15 - Micrografias óticas da zona de fusão das regiões identificadas na Figura 14.	25
Figura 16 - Macrografia da amostra #3_LAE_1_1000°C_1H.	26
Figura 17 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #3_LAE_1. (b) Mapa de microdurezas analisadas, #3_LAE_1. (c) Mapa de microdurezas, #3_LAE_1.	28
Figura 18 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #7_LAE_2. (b) Mapa de microdurezas analisadas, #7_LAE_2. (c) Mapa de microdurezas, #7_LAE_2.	28
Figura 19 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #2_LAE_1. (b) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #3_LAE_1.	29
Figura 20 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #2_LAE_1_800°C_1H. (b) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #3_LAE_1_800°C_1H.	30
Figura 21 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #2_LAE_1_1000°C_1H. (b) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #3_LAE_1_1000°C_1H.	30
Figura 22 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #6_LAE_2. (b) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #7_LAE_2.	30

Figura 23 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #6_LAE_2_800°C_1H. (b) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #7_LAE_2_800°C_1H.	31
Figura 24 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #6_LAE_2_1000°C_1H. (b) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #7_LAE_2_1000°C_1H.	31
Figura 25 - (a) Mapa de microdurezas analisadas, #2_LAE_1. (b) Mapa de microdurezas analisadas, #2_LAE_1_800°C_1H. (c) Mapa de microdurezas analisadas, #2_LAE_1_1000°C_1H.	32
Figura 26 - (a) Mapa de microdurezas analisadas, #3_LAE_1. (b) Mapa de microdurezas analisadas, #3_LAE_1_800°C_1H. (c) Mapa de microdurezas analisadas, #3_LAE_1_1000°C_1H.	32
Figura 27 - (a) Mapa de microdurezas analisadas, #6_LAE_2. (b) Mapa de microdurezas analisadas, #6_LAE_2_800°C_1H. (c) Mapa de microdurezas analisadas, #6_LAE_2_1000°C_1H.	32
Figura 28 - (a) Mapa de microdurezas analisadas, #7_LAE_2. (b) Mapa de microdurezas analisadas, #7_LAE_2_800°C_1H. (c) Mapa de microdurezas analisadas, #7_LAE_2_1000°C_1H.	32
Figura 29 - (a) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #2_LAE_1. (b) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #3_LAE_1.	33
Figura 30 - (a) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #2_LAE_1_800°C_1H. (b) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #3_LAE_1_800°C_1H.	33
Figura 31 - (a) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #2_LAE_1_1000°C_1H. (b) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #3_LAE_1_1000°C_1H.	34
Figura 32 - (a) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #6_LAE_2. (b) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #7_LAE_2.	34
Figura 33 - (a) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #6_LAE_2_800°C_1H. (b) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #7_LAE_2_800°C_1H.	34
Figura 34 - Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #6_LAE_2_1000°C_1H. (b) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #7_LAE_2_1000°C_1H.	35
Figura 35 - (a) Curvas tensão - deformação das amostras LAE_1. (b) Curvas tensão - deformação das amostras LAE_2.	35
Figura 36 - (a) Curvas tensão - deformação das amostras LAE_1_800°C_1H. (b) Curvas tensão - deformação das amostras LAE_2_800°C_1H.	36
Figura 37 - (a) Curvas tensão - deformação das amostras LAE_1_1000°C_1H. (b) Curvas tensão - deformação das amostras LAE_2_1000°C_1H.	36
Figura 38 - Diferentes etapas do ensaio de tração uniaxial da amostra #2_LAE_1.	37

Figura 39 - Diferentes etapas do ensaio de tração uniaxial da amostra #7_LAE_2.....	37
Figura 40 - (a) #2_LAE_1 após ensaio de tração uniaxial. (b) Superfície de fratura.....	38
Figura 41 - (a) #4_LAE_1_800°C_1H após ensaio de tração uniaxial. (b) Superfície de fratura.	39
Figura 42 - (a) #4_LAE_1_1000°C_1H após ensaio de tração uniaxial. (b) Superfície de fratura.	39
Figura 43 - (a) #6_LAE_2 após ensaio de tração uniaxial. (b) Superfície de fratura.....	39
Figura 44 - (a) #6_LAE_2_800°C_1H após ensaio de tração uniaxial. (b) Superfície de fratura.	40
Figura 45 - (a) #6_LAE_2_1000°C_1H após ensaio de tração uniaxial. (b) Superfície de fratura.	40

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades mecânicas da liga de alta entropia CrMnFeCoNi [30].	15
Tabela 2 – Informações técnicas da máquina de soldar TELWIN Technology TIG 182 AC/DC-HF/LIFT [37]	16
Tabela 3 - Composição do gás de proteção	16
Tabela 4 - Composição do gás de proteção	16
Tabela 5 - Parâmetros de soldadura TIG utilizados.	18
Tabela 6 - Amostras selecionadas para o estudo.	18
Tabela 7 – Microdurezas das amostras soldadas.....	26
Tabela 8 - Microdurezas das amostras com tratamento térmico pós-soldadura de 800°C_1H. ..	27
Tabela 9 - Microdurezas das amostras com tratamento térmico pós-soldadura de 1000°C_1H. ..	27
Tabela 10 - Resultados dos ensaios de tração uniaxial.	37

Nomenclatura

Ao longo desta dissertação, a nomenclatura utilizada segue-se pelo menos uma vez acompanhada do seu significado, no entanto na lista abaixo refere-se o significado de cada sigla, símbolo ou abreviatura para facilitar a consulta das mesmas.

Siglas

CA – Corrente Alternada

CC- - Corrente Contínua Com Polaridade Direta

CC+ - Corrente Contínua Com Polaridade Inversa

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

CFC – Cúbica de Face Centrada

CENIMAT – Centro de Investigação de Materiais

DEMI – Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial

EBW – Electron Beam Welding

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*

ET - Entrega Térmica

FCT-UNL – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

GTAW – *Gas Tungsten Arc Welding*

HC – Hexagonal Compacta

HV – *Hardness Vickers*

LAE – Liga de Alta Entropia

MB - Material Base

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

SS – Solução Sólida

SSA – Solução Sólida Aleatória

TIG – *Tungsten Inert Gas*

UNIDEMI – Unidade de Investigação e Desenvolvimento em Engenharia Mecânica e Industrial

UTS – *Ultimate Tensile Strength*

VEC – Concentração de Eletrões de Valência

VMs – Vidros Metálicos

ZF – Zona de Fusão

ZTA – Zona Termicamente Afetada

Símbolos

ε_f – Extensão à Fratura

σ_C – Tensão de Cedência

σ_R – Tensão de Ruptura, Tensão Última (UTS) ou Resistência à Tração

Abreviaturas

at. % – atomic *percentage*

Introdução

1.1 Motivação

A descoberta de novos materiais, tem sido essencial para o desenvolvimento da civilização. De tal forma, foram definidas épocas, de acordo com o material que era utilizado em determinado período, como por exemplo, a idade da pedra, do bronze e do ferro. Assim, além de existir uma vinculação e influência das técnicas de processamento, estas também facilitaram o fabrico e a melhoria das propriedades dos respetivos materiais [1].

A descoberta de novos materiais é normalmente baseada na técnica tradicional de tentativa-erro. Esta técnica, continua a ser utilizada na indústria metalúrgica, apesar de ser considerada uma técnica lenta. Analisando a tabela periódica, é possível verificar que existem elementos que são amplamente utilizados, no entanto, existem outros elementos que praticamente não o são. Estes últimos, não são tão utilizados devido a diversos motivos, tais como, dificuldades durante o processamento, elevado preço da matéria-prima, entre outros.

Deste modo, a maioria dos materiais desenvolvidos (até à data) usam um número reduzido de elementos. Assim, grande parte dos materiais convencionais são compostos por um ou dois elementos principais ligados a outros em menor quantidade, de maneira a melhorar as suas propriedades (por exemplo, as superligas de Níquel). Assim, as ligas de alta entropia (LAE), ligas estas que são constituídas por pelo menos cinco elementos, podem ser consideradas como uma nova classe de materiais metálicos que apresentam enorme potencial para uso em aplicações industriais.

Entre as diferentes classes existentes de LAE, a classe de CrMnFeCoNi é uma das mais estudadas, dado que foi a primeira liga composta por multi-componentes principais a ser apresentada. Esta liga, é também considerada uma liga pioneira na obtenção da solução sólida monofásica com uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC). Uma das principais razões para tal, é o facto de a LAE exibir uma estabilidade microestrutural notável. Mesmo quando exposta a elevadas temperaturas mantém-se com uma estrutura monofásica [2].

As LAE, devido à sua composição exclusiva de elementos principais, apresentam propriedades especiais, onde algumas dessas propriedades não são vistas em ligas convencionais, tornando as LAE atrativas em diversas áreas. Essas propriedades incluem excelente resistência ao

desgaste, excecional resistência a altas temperaturas, boa estabilidade estrutural, boa capacidade de resistência à corrosão e à oxidação [3].

Assim, existe um grande interesse na avaliação da soldabilidade das LAE, dado que estas permitem a possibilidade de obtenção de estruturas complexas e, também a combinação de diferentes materiais que possam vir a ter aplicação em diversas áreas da indústria. Deste modo, este estudo refere-se à soldabilidade da LAE – CrMnFeCoNi – com recurso ao processo de soldadura TIG (Tungsten Inert Gas) e, quem sabe, futuras aplicações na indústria, de forma a substituir os materiais convencionais.

1.2 Objetivos

O presente estudo, tem como objetivo investigar a soldabilidade da LAE – CrMnFeCoNi –, através do processo de soldadura TIG. Para isso, foi adaptada uma máquina de soldadura robotizada, para produzir cordões de soldadura autogéneos.

Deste modo, foram produzidos cordões de soldadura em chapas retangulares, com objetivo de obter soldaduras com penetração total e sem defeitos, para as quais foram testados diferentes parâmetros de processo. Posteriormente, e de forma, a avaliar as amostras soldadas foram utilizadas técnicas de caracterização estrutural, bem como de caracterização mecânica.

1.3 Estrutura da Dissertação

Na presente dissertação optou-se por uma divisão da mesma em 5 capítulos, compostos por vários subcapítulos, excetuando o último.

- Capítulo 1: detalha a motivação e os objetivos deste estudo.
- Capítulo 2: contextualiza o estudo, apresentando a revisão bibliográfica do conhecimento existente sobre a LAE – CrMnFeCoNi.
- Capítulo 3: descreve os materiais, equipamentos e técnicas de caracterização utilizados ao longo deste trabalho, juntamente com o procedimento experimental adotado. As características do equipamento de soldadura são incluídas.
- Capítulo 4: apresenta e discute os resultados deste estudo, organizados de acordo com as técnicas de caracterização realizadas.
- Capítulo 5: são dadas as principais conclusões e propostas para a evolução futura.

Revisão Bibliográfica

2.1 Nascimento das ligas de alta entropia multi-componentes

O desenvolvimento de novos materiais, através da estratégia tentativa-erro, é iniciado com um único material e, subsequentemente, são adicionadas pequenas proporções de elementos de liga, até que sejam encontradas as propriedades adequadas para uma determinada aplicação. Desta forma, o material obtido é provavelmente composto por um ou dois elementos principais, e, por diversos elementos de liga em menor quantidade.

Usando a abordagem convencional de tentativa-erro, é possível observar dois aspetos principais: o tempo necessário para desenvolver um novo material é enorme; o facto de o sistema de liga ser composto por um ou dois elementos principais, irá reduzir a probabilidade de ser encontrada a composição adequada para uma aplicação específica.

A Figura 1 apresenta um diagrama de fases ternário e quaternário, onde se pode observar zonas distintas. As zonas coloridas, são zonas sobre as quais existe conhecimento, onde a estratégia convencional seria aplicada. No centro do diagrama, a branco, a zona sobre a qual existe pouco conhecimento e, onde a proporção elementar é quase equiatómica. Assim, Vincent [4] em 1981 e mais tarde, Knight [5] em 1995, publicaram os seus estudos focados na compreensão das características dos materiais encontrados nesta área inexplorada do diagrama de fases, que chamaram de *ligas multi-componentes*.

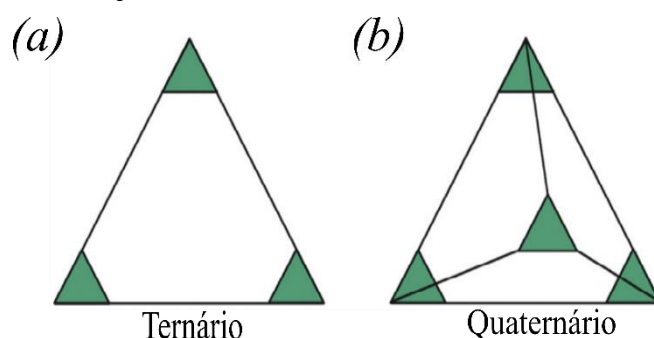


Figura 1 - (a) Sistema esquemático de uma liga ternária. (b) Sistema esquemático de uma liga quaternária.

Adaptado de [6].

Aproximadamente uma década depois, Cantor [6] e Yeh [7] publicaram os seus trabalhos, de forma independente, sobre as ligas compostas por multi-componentes principais em composições quase equiatómicas, como a LAE - CrMnFeCoNi. Estas ligas, receberam especial

atenção devido à sua capacidade de formar estruturas cristalinas simples, em vez dos esperados compostos intermetálicos frágeis.

Enquanto Cantor manteve o nome desses sistemas de liga como, *ligas multi-componentes*, Yeh denominou-as como *ligas de alta entropia (LAE)* devido ao aumento da entropia de mistura bem como, o aumento do número de elementos do sistema, dado que Yeh defende que a entropia configuracional, S_{conf} , é o fator principal para a formação das estruturas cristalinas simples [8].

Assim, poderá existir uma definição padrão para as ligas multi-componentes de alta entropia, sendo que estas poderiam ser: ligas compostas de multi-componentes em composição quase equiatômica, que tenderiam a formar soluções sólidas simples. Contudo, parece não existir consenso acerca da definição das LAE, tal como, o facto de diversos investigadores não concordarem com as interpretações dos resultados obtidos atualmente.

Por exemplo, Yeh et al. [7,8] patenteou uma definição de LAE, que define o número de elementos entre 5 e 13 no limite, onde a proporção de cada um deve ser superior a 5 (*at.%*) e menor que 35 (*at.%*). E, que estas, tendem a formar soluções sólidas simples com estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC) ou cúbica de corpo centrado (CCC), sendo as suas propriedades mecânicas muito superiores às das ligas convencionais. No entanto, estas ideias iniciais encontram-se em constante evolução e aperfeiçoamento, dado que são categorizadas como materiais novos desconhecidos.

A maioria das LAE existentes, são compostas exclusivamente por elementos dos metais de transição e sob as limitações composicionais propostas por Yeh et al. [9]. No entanto, em muitos casos, não são apenas formadas fases simples com estrutura cristalina CFC e/ou CCC, mas também misturas de fases simples e complexas, com estruturas cristalinas de CCC e/ou CFC e compostos intermetálicos.

Além disso, foram descobertas estruturas cristalinas simples em ligas compostas por menos de cinco elementos, tal como a FeCoCrNi [22]. Além destas, foram exploradas as estruturas contendo metais não-transicionais, Si₆FeCoCrNi [23]. Desta forma, o conceito proposto inicialmente por Yeh, deve ser interpretado como uma definição/guia geral, podendo existir exceções a este.

2.2 Conceitos básicos e fatores que afetam a formação de ligas de alta entropia

Josiah Willard Gibbs propôs uma regra que relaciona o número de componentes e de fases num sistema em condições de equilíbrio. Com pressão constante, essa relação é:

$$P + F = C + 1 \quad 2.1$$

Enquanto, F é o número de graus de liberdade termodinâmicos, (sendo variáveis a temperatura e a composição), C é o número de componentes do sistema e, P é o número de fases em equilíbrio.

O processamento das LAE, realiza-se em condições operacionais em que não existe equilíbrio do sistema, obtendo-se assim, um número maior de fases do que o mostrado pela regra de fase de Gibbs. Como mencionado anteriormente, a maioria das LAE consistem em fases simples (únicas), no entanto, a explicação para esse fenômeno ainda se encontra a ser investigado.

Do ponto de vista da termodinâmica estatística, para uma liga composta por elementos em proporção equiatômica, a entropia do sistema pode ser expressa pela equação de entropia de Boltzmann, que está relacionada com o número de configurações possíveis, ω através da seguinte equação:

$$S_{conf} = k_B \ln \omega = -R \ln \frac{1}{N} = R \ln N \quad 2.2$$

Desta forma, S_{conf} é a entropia configuracional, R é a constante de gás ($= 8,314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$), k_B é a constante de Boltzmann ($= 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$) e N é o número de elementos do sistema.

Com o aumento de N no sistema, a entropia deste também tende a aumentar, o que dificulta a formação de compostos intermetálicos, que geralmente se formam para valores de entropia mais altos ou equivalentes valores de energia livre de Gibbs mais altos.

Segundo Yeh [7], a entropia de mistura é responsável pela simplicidade do sistema das LAE. No entanto, como será mostrado mais à frente, este parâmetro não é o único responsável pela formação das LAE.

Muitos fatores afetam a microestrutura e as propriedades das LAE, contudo, apenas quatro foram definidos como os principais fatores: o efeito de alta entropia, que interfere na formação de fases complexas; a difusão cinética lenta, que retarda a transformação de fase; o efeito de distorção da estrutura cristalina, que pode modificar as propriedades; e por último, o efeito *cocktail* de multi-componentes [8]. Estes efeitos serão abordados no subcapítulo 2.2.1.

De acordo com a segunda lei da termodinâmica,

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad 2.3$$

o estado de equilíbrio, é o estado com a menor energia livre de Gibbs de mistura, ΔG_{mix} .

Para multi-componentes principais de LAE a altas temperaturas, ΔH_{mix} aproxima-se de zero, enquanto o segundo termo, $T \Delta S_{mix}$ passa a dominar a equação, levando à formação de soluções sólidas, em vez de compostos intermetálicos. Por outro lado, se a entalpia de mistura for negativa, a probabilidade de se formarem compostos intermetálicos é maior, enquanto que, se a entalpia de mistura for positiva pode ocorrer segregação.

Deste modo, entende-se que a ΔS_{mix} é considerada a principal contribuição para a formação de soluções sólidas, em vez de compostos intermetálicos nas LAE. No entanto, a entropia de mistura só tem em consideração o número de elementos dentro do sistema, desprezando a contribuição química de cada elemento.

Num sistema metálico multicompetente desordenado, cada elemento tem átomos vizinhos, provavelmente de diferentes espécies, que podem dar origem à distorção da estrutura do sistema [7].

William Hume-Rothery, desenvolveu regras empíricas que ajudam a entender a formação da solubilidade sólida de um sistema binário. Foram elaboradas três regras, que englobam o efeito atômico, a eletronegatividade e a concentração de elétrons. Estas regras, são utilizadas no desenvolvimento de ligas multi-componentes, como as LAE e os vidros metálicos (VMs).

Segundo a definição do efeito do tamanho atômico, quando a diferença atômica entre o soluto e o solvente num sistema binário não excede os 15%, é possível obter a solubilidade completa. Esta regra, foi adaptada para os sistemas multi-componentes, sendo definida como diferença atômica de tamanho, δ . O seu cálculo é mostrado na Equação 2.4 (onde n é o número total de elementos e c_i e r_i são a composição e tamanho atômico do i -ésimo elemento, respectivamente), permitindo a determinar a incompatibilidade atômica do sistema metálico [10].

$$\delta\% = 100\% \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^n c_j r_j}\right)^2} \quad 2.4$$

A eletronegatividade é uma propriedade química que descreve a tendência de um átomo atrair elétrons para si mesmo [11]. A regra de eletronegatividade de Hume-Rothery especifica que a formação de soluções sólidas requer eletronegatividade similar entre solvente e soluto no sistema binário, caso contrário, serão formados compostos intermetálicos. A diferença de eletronegatividade, entre os elementos de uma liga multi-componente é definida pela Equação 2.5, onde n é o número de elementos, c_i e χ_i são a composição e eletronegatividade do i -ésimo elemento e χ_{av} é a média da eletronegatividade, $\sum c_i \chi_i$ [10].

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i - \chi_{av})^2} \quad 2.5$$

A concentração de elétrons de valência (VEC) é o número total de elétrons de valência de cada átomo presentes numa liga. Assim, este parâmetro é importante para definir a estrutura e as propriedades de um sistema. Na presença de sistemas multi-componentes, este é definido pela Equação 2.6, onde c_i e VEC_i são a composição e a concentração de elétrons de valência do i -ésimo elemento no sistema, respectivamente [12–14].

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i VEC_i \quad 2.6$$

Normalmente, essas regras são aceites para sistemas binários e, sendo extrapoladas para sistemas de ligas multi-componentes, de maneira, a que possam ser aplicadas juntamente com a teoria da entropia de mistura no desenvolvimento das LAE.

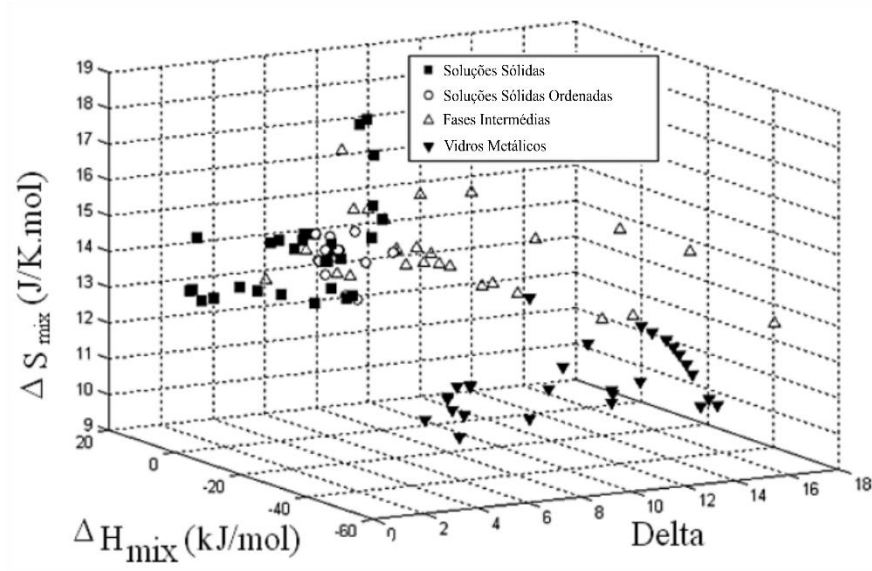


Figura 2 - O efeito da ΔS_{mix} , ΔH_{mix} e δ na formação de fases de LAE e de vidros metálicos multi-componentes.

Adaptado de [15].

Zhang et al. [15], analisaram o efeito de três parâmetros na formação de LAE e de VMs. Os parâmetros analisados foram: a entropia de mistura, ΔS_{mix} ; a entalpia da mistura, ΔH_{mix} ; e a diferença de tamanho atômico, δ (ver Figura 2). Estudos e pesquisas adicionais sobre a relação da ΔH_{mix} e ΔS_{mix} levaram à criação de um novo parâmetro, Ω (Equação 2.7).

Este, permite prever a formação de fases de solução sólida desordenada nas LAE, quando $\Omega > 1,1$ e $\delta < 6,6\%$ [16].

Os resultados obtidos indicam que a formação de soluções sólidas nas LAE ou de fases amorfas nos VMs requerem condições diferentes desses três parâmetros. É possível observar, que além das formações anteriores, também são formados compostos intermetálicos para composições específicas. Deste modo, a previsão da fase a obter não é perfeita e, portanto, esta técnica não é capaz de discriminar entre soluções sólidas e fases intermediárias.

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad 2.7$$

Onde T_m é o ponto de fusão médio da liga. Além disso, Cunliffe et al. [17] definiram e estudaram o efeito de uma temperatura crítica, T_c em condições de equilíbrio, $\Delta G_{mix} = 0$ (Equação 2.8), que auxilia na previsão de fases de solução sólida nas LAE.

$$T_c = \frac{|\Delta H_{mix}|}{\Delta S_{mix}} \quad 2.8$$

Da relação das Equações 2.8 e 2.9 resulta a razão das temperaturas mostradas na Equação 2.10, que relaciona Ω com T_c .

$$\Omega = \frac{T_c}{T_m} \quad 2.10$$

Seguindo o mesmo raciocínio, Guo et al. [18] analisaram a relação entre as regras de Hume-Rothery e os sistemas de ligas multi-componentes. Assim, concluíram que, a eletronegatividade não tem um efeito significativo na formação da solução sólida, contudo, deve ser tida em consideração, a entalpia e entropia de mistura, bem como a diferença de tamanho atômico. Assim, estas deverão estar dentro dos seguintes intervalos: $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$ KJ/mol, $11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5$ J/molK, e $00 \leq \delta \leq 8,5$.

As técnicas de previsão anteriormente apresentadas são importantes e úteis para entender, se uma LAE poderá apresentar potencial para formar um sistema de liga ou não. No entanto, não é possível a distinção das fases simples e combinações múltiplas (simples ou complexas), aquando a formação das fases.

Não obstante, os vários avanços verificados na última década, os parâmetros fundamentais que afetam a formação e a estabilidade das LAE ainda não estão completamente estabelecidos, sendo necessário a realização de mais estudos acerca desta temática.

2.2.1 Os quatro principais efeitos nas ligas de alta entropia

Em 2006 Yeh et al. [19], de forma a tentar explicar as observações realizadas sobre as fases de solução sólida aleatória (SSA) simples, nos estudos iniciais acerca das LAE, propôs quatro efeitos principais, que permitem entender a composição dos multi-componentes principais.

Em primeiro lugar, o efeito de alta entropia. Este, desempenha um papel importante na simplificação das microestruturas, de forma a que estas formem preferencialmente fases sólidas de solução simples, com estruturas cristalinas cúbicas de faces centradas (CFC) e cúbicas de corpo centrado (CCC).

Em segundo lugar, o efeito da distorção da estrutura cristalina inerente à SSA. Este efeito, tem uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas e físicas. A rede cristalina das LAE é composta por vários tipos de elementos, onde estes possuem diferentes tamanhos entre si. Essas diferenças inevitavelmente levam à distorção da estrutura, uma vez que os átomos maiores afastam os átomos menores, permitindo assim que surjam espaços vazios na estrutura. Devido a esse fenómeno, é possível que a estrutura cristalina colapse e dê origem a uma estrutura amorfa, dado que a energia libertada pela distorção seria demasiado elevada para a estrutura cristalina se manter intacta. Assim, as características e propriedades das LAE são afetadas, como por exemplo,

a existência de um elevado grau de endurecimento da solução sólida (SS), bem como, um aumento da resistência térmica e elétrica [19–21].

O terceiro efeito da SSA proposto por Yeh [19] é o efeito da lenta cinética de difusão nas LAE. Este efeito, é suportado pelo facto da cinética de difusão e das transformações de fase nas LAE serem mais lentas do que as ligas convencionais [3]. A explicação para esta afirmação, é o facto, das transformações de fase dependerem da difusão atômica entre os elementos. Assim, deve existir cooperação para que seja alcançado um equilíbrio. Por outro lado, a distorção da estrutura atômica impede o movimento atômico e, por conseguinte, a difusão. Este conceito é geralmente utilizado, para explicar qualitativamente algumas das excelentes propriedades conhecidas das LAE, incluindo resistência à corrosão e a estabilidade térmica.

Em último lugar, o efeito final apresentado é o efeito de *cocktail*. Este efeito é baseado na seleção dos elementos específicos que vão dar origem a LAE final com as propriedades desejadas. Este método é bastante utilizado na produção de outro tipo de materiais, nomeadamente dos materiais compósitos. O objetivo deste método, passa por reunir as melhores propriedades de cada elemento isolado e juntá-las de forma obter uma liga com as melhores características de todos os seus constituintes. Por exemplo, se forem adicionados elementos leves, a densidade final da liga será menor, assim como, se forem utilizados elementos resistentes à oxidação (Al, Cr e Si) a resistência à oxidação a altas temperaturas pode ser melhorada [19–21].

2.2.2 Formação de soluções sólidas simples

Um dos principais objetivos na pesquisa e elaboração de estudos sobre as LAE, é tentar compreender a possível interação entre a variação entropia de mistura e seleção de fase nas LAE.

Como já mencionado anteriormente, a característica que melhor caracteriza e identifica as LAE, é a sua capacidade de formar fases de solução sólida com estruturas cristalinas simples (CFC e CCC), em vez da formação de múltiplas fases, mesmo que estas sejam compostas por multi-componentes. De seguida, são apresentados alguns exemplos de LAE simples, FeCoCrNi [22] e FeCoCrNiMn [6] formam uma fase CFC simples. NbMoTaW [23] e TaNbHfZrTi [24] formam uma fase CCC simples. FeCoCrNiAl que forma uma mistura de CCC e CFC [2].

As LAE monofásicas, têm potencial para atingir excelentes propriedades mecânicas face às ligas metálicas convencionais, portanto, alguns autores desenvolvem o seu trabalho em torno das LAE monofásicas [24][25]. Contudo, há estudos que mostram estruturas com fases simples, que com a adição de uma pequena quantidade de segundas fases, tais como compostos intermetálicos, também apresentam um grande potencial [26].

Os conceitos termodinâmicos anteriormente demonstrados, são importantes para perceber e entender, de um modo mais previsível a quantidade de fases que se vão formar numa determinada LAE. No entanto, estudos complementares, devem ainda ser realizados quando se

deseja obter uma fase com uma estrutura cristalina específica, como por exemplo, CCC, CFC, HC, entre outras. Guo et al. [27] defendem que a VEC, é um parâmetro que pode prever que tipo de fase de SS se vai formar, assim como a estrutura cristalina associada.

2.2.3 Aplicações das ligas de alta entropia

As LAE, a nível da tenacidade à fractura, são comparáveis à dos melhores aços criogénicos, como por exemplo, certos aços austeníticos inoxidáveis e aços com alto teor de níquel (9%) [15][16]. Além disso, as LAE apresentam excelentes combinações de resistência e ductilidade. Estas características, colocam esta liga entre os materiais mais tolerantes a danos, tornando-o assim um material ideal para aplicações estruturais a temperaturas criogénicas [30].

Para além da sua excecional ductilidade e tenacidade à fratura em ambientes com temperaturas criogénicas, as LAE apresentam outras novas características e propriedades, tais como, a excelente resistência específica, uma alta resistência ao desgaste, excelente resistência à corrosão e à oxidação, super-paramagnetismo e supercondutividade. Algumas destas propriedades não são vistas em ligas convencionais, tornando as LAE atrativas em diversas áreas da engenharia [3][31].

Por todas estas razões, as LAE podem ser candidatas adequadas para aplicações em diversas áreas, como por exemplo, nas indústrias dos transportes e energia, engenharia aeroespacial, construção naval, plataformas petrolíferas, gasodutos, componentes eletrónicos, revestimentos, entre outros [27].

Um exemplo de aplicação de uma LAE, é a matriz de fundição (aço SKD 61) que suporta material fundido até 1200 °C. Para ligas de Al, a temperatura de extrusão é de 500 °C, mas para os aços é geralmente na ordem dos 1200 °C. No estudo realizado por Yeh et al.[32], é possível observar que após apenas uma extrusão, o orifício da matriz sofre desgaste, o que não é crítico, uma vez que este aço mantém a sua dureza até aos 550 °C e, torna-se significativamente macio a partir de temperaturas acima de 600 °C. Isto, representa um problema para a extrusão de aços.

Desse modo, foram realizados vários testes com diferentes ligas, incluindo três LAE, nos quais se verificou que estas mantinham a sua dureza (~400 HV) à temperatura de 1000 °C. Portanto, com matrizes produzidas deste material, estas LAE, seria possível extrudir aços sem danos significativos na matriz.

Noutras áreas, como é o caso da indústria aeroespacial, é de extrema importância o uso de materiais com pouco peso e elevada resistência, de forma a reduzir o gasto de energia utilizada [31].

2.3 Soldabilidade das ligas de alta entropia

Para que uma LAE possa ser utilizada em aplicações estruturais, é fundamental conhecer e investigar o seu comportamento durante a fase de fabrico. O processo de soldadura, é uma tecnologia de fabrico altamente crítico, que é usado nos mais variados setores da indústria, como, a energia, engenharia aeroespacial e construção naval.

No fabrico de estruturas metálicas, estas são produzidas com diversos materiais que possuem diferentes composições e consequentemente propriedades. A soldadura, é um dos processos que une os componentes simples, para dar origem a grandes e complexas estruturas integradas. Assim, durante o processo de soldadura, as microestruturas e propriedades dos materiais envolvidos podem variar consideravelmente. Para tal, é necessário explorar e entender o comportamento dos materiais, quando expostos aos ciclos térmicos típicos do processo de soldadura.

Deste modo, o comportamento de uma nova liga após o processo de soldadura, continuará a ser um ponto fundamental no desenvolvimento e aplicação de novos materiais de engenharia. Portanto, a LAE - CrMnFeCoNi - em estudo não é exceção, pois, se apresentar capacidade de ser soldada sem problemas, aumentará o potencial para ser considerada como um material válido para aplicações estruturais [28][30].

2.3.1 Soldadura TIG

Gas Tungsten Arc Welding (GTAW), também conhecido como *Tungsten Inert Gas* (TIG), é um processo de soldadura por arco elétrico, no qual este é estabelecido através de um eletrodo de tungstênio não consumível e a peça, no seio de uma atmosfera de proteção de gás inerte, normalmente Árgon (Ar) ou Hélio (He) [33–36].

A soldadura TIG pode ser utilizada com ou sem material de adição. A soldadura TIG autogénea, que é sem material de adição, é utilizada para secções quadradas finas até 2 mm de espessura. Para secções com espessuras superiores, é exigida a utilização de material de adição, assim como uma preparação das juntas do tipo V e X. O processo TIG, é bastante utilizado na soldadura de precisão, onde é requerida a excelência da qualidade do cordão, principalmente para soldar componentes finos. Este processo, é amplamente usado para soldar aço inoxidável, alumínio, magnésio ou ligas de titânio, onde a oxidação deve ser evitada ou pelo menos prevenida [34].

O processo de soldadura TIG encontra-se ilustrado na Figura 3.

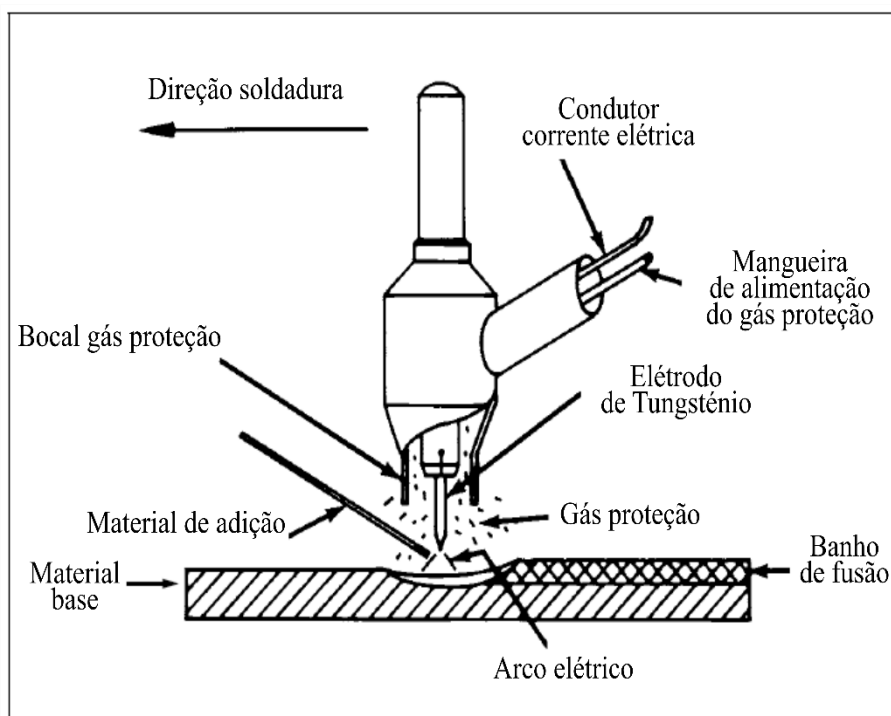


Figura 3 – Esquema do processo de soldadura TIG, adaptado de [6].

O tipo de corrente e polaridade mais utilizada neste tipo de processo é, portanto, a corrente contínua com polaridade direta (CC-). É, no entanto, possível utilizar a corrente contínua com polaridade inversa (CC+) e também a corrente alternada (CA). A escolha depende essencialmente do material que se pretende soldar.

Os três tipos de corrente existentes, apresentam cada um as suas aplicações, vantagens e desvantagens. Desta forma, o tipo de corrente utilizado tem uma influência direta na geometria do cordão e velocidade de soldadura, assim como, na qualidade da soldadura.

Usando a corrente contínua, o eletrodo de tungstênio pode ser conectado a qualquer um dos dois terminais da fonte de energia, isto é, tanto no terminal negativo, como no terminal positivo da fonte de energia.

Com a utilização da corrente contínua com polaridade direta (CC-), quando o arco é estabelecido, o fluxo de elétrons ocorre no sentido do eletrodo para a peça. Com esta polaridade, existe uma maior concentração de calor na peça (~70%), permitindo assim obter uma penetração mais profunda e também maior velocidade de soldadura [33–36].

Com a utilização da corrente contínua com polaridade inversa (CC+), oposto ao que sucede na CC-, o eletrodo de tungstênio é conectado ao terminal positivo e a direção do fluxo dos elétrons é inversa à da situação anterior. Neste caso, existe uma maior concentração de calor no eletrodo, o que provoca a sua degradação. Desta forma, a peça recebe menos calor, originando dessa forma uma menor penetração, isto é, um cordão de soldadura superficial.

Esta polaridade, é geralmente usada para soldar ligas leves, como por exemplo, ligas de alumínio e magnésio, pois, esta fornece uma ação de limpeza no material base, uma vez que

quebra e remove a camada de óxidos refratários que cobrem a liga, permitindo assim a formação do cordão [33–36].

Com a utilização da corrente alternada (CA), é possível combinar as duas principais características, antes apresentadas, maior penetração e ação de limpeza da camada de óxidos. Esta polaridade, advém de uma solução de compromisso entre a CC- e a CC+, que deste modo, permite evitar os inconvenientes de uma e de outra. Na prática, são soldadas algumas ligas de alumínio e ligas de magnésio [33–36].

As características de cada configuração são apresentadas e resumidas na Figura 4.

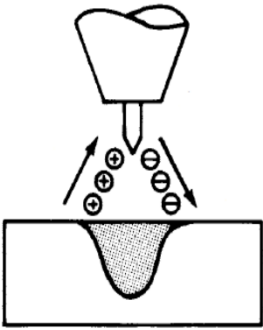
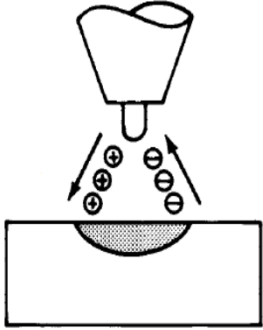
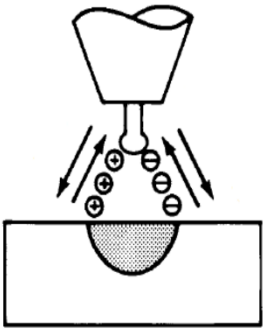
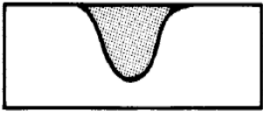
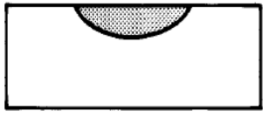
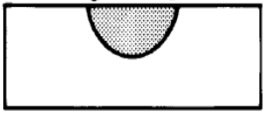
Tipo de corrente	CC-	CC+	CA
Polaridade	Negativa ou direta	Positiva ou inversa	Alternada
Fluxo de elétrons e iões			
Perfil do cordão			
Limpeza óxidos	Não	Sim	Sim - A cada 1/2 ciclo
Balanco de calor	70% na peça 30% no eletrodo	30% na peça 70% no eletrodo	50% na peça 50% no eletrodo
Penetração	Estreita e profunda	Rasa e superficial	Média
Capacidade elétrica	Excelente	Pobre	Boa

Figura 4 - Características dos tipos de corrente para a soldadura TIG. Adaptado de [6].

A velocidade de soldadura afeta a geometria do cordão de soldadura. Para a mesma intensidade de corrente e tensão, o aumento da velocidade de soldadura resulta numa diminuição da entrega térmica, dando origem a um cordão de soldadura com uma raiz menor [34].

A entrega térmica (ET), é a quantidade de energia transferida do arco para a peça por unidade de comprimento de soldadura. O seu cálculo é dado pela relação entre a potência e a velocidade de soldadura, através de:

$$H = ET = \frac{U \cdot I}{s} \times \eta \quad [J/mm] \quad 2.11$$

Onde, U é a tensão do arco (V), I é a intensidade de corrente de soldadura (A) e s é a velocidade da soldadura (mm/s) e η é eficiência de transferência de calor (%) no TIG.

Este último parâmetro, pode ser determinado experimentalmente através de calorimetria ou estimado através de dados disponíveis. Neste processo, é aproximadamente de 80%.

O TIG, é um processo que permite um controlo preciso da ET, permitindo assim, obter excelentes soldaduras com baixa distorção e sem salpicos. Este processo, apresenta diversas vantagens, como por exemplo, facilidade em obter um arco estável para intensidades de corrente baixas; a possibilidade de soldar em qualquer posição; consegue obter ZTA controladas; permite soldar materiais com diferentes espessuras (<10 mm). De realçar, que praticamente todos os metais são possíveis de soldar com este processo.

Contudo, além dos benefícios apresentados, este processo, apresenta uma ET menor quando comparado com outros processos de soldadura por arco elétrico [33–35].

2.3.2 Soldabilidade da liga de alta entropia CrMnFeCoNi

Para que uma LAE possa ser usada em aplicações estruturais, é fundamental conhecer e investigar o seu comportamento durante a fase de fabrico. Para tal, David et al. [30], desenvolveram um estudo para investigar a soldabilidade da LAE – CrMnFeCoNi. Neste estudo foram produzidas soldaduras autogéneas em chapas finas (1,5 mm de espessura) através de soldadura por feixe de eletrões (EBW).

Os resultados obtidos, demonstraram que, após a soldadura, não foram observadas fissuras durante a solidificação. Além disso, o material na zona de fusão (ZF) manteve a resistência e ductilidade do material base (MB) para ambas as temperaturas (77 e 293 K) em estudo, indicando uma boa soldabilidade da LAE nestas condições. Comparando com o MB, a deformação é mais acentuada na ZF, onde o limite de grão é maior, o que dificulta a deformação plástica. Contudo, esta pode ser compensada pela elevada atividade de formação de maclas, que permite que a ZF mantenha propriedades idênticas às do MB.

Noutro estudo, também desenvolvido por David et al. [28], foi estudada a resposta da LAE - CrMnFeCoNi quando sujeita aos ciclos térmicos típicos do processo de soldadura, com o intuito, de avaliar a sua aplicabilidade como material para a engenharia estrutural.

Foram utilizados dois processos de soldadura, a saber, soldadura por feixe de eletrões (EBW) e GTAW. De acordo com os resultados, é possível observar que foram obtidas soldaduras sem qualquer tipo de defeitos. Os resultados mostram também que, a tensão de cedência (σ_c) e de rotura (σ_R), assim como, a ductilidade de ambas amostras aumentaram consideravelmente com a diminuição da temperatura. Estes resultados, podem ser explicados pela possível formação de nano-maclas. Ambos os tipos de soldadura apresentam maior tensão de cedência quando comparadas com o MB.

Contudo, apesar dos testes terem sido realizados em pequenas amostras, foi possível concluir que a LAE - CrMnFeCoNi apresenta uma boa soldabilidade.

É, portanto, necessário desenvolver novos estudos e trabalhos práticos em torno das LAE, de modo a que estas sejam implementadas na indústria.

Procedimento Experimental

3.1 Caracterização do material

As chapas da LAE – CrMnFeCoNi foram produzidas de acordo com as seguintes etapas. Inicialmente, a fundição de um bloco de 8 kg, que contém a mistura equiatômica dos elementos constituintes; em segundo lugar, laminagem a quente, a 500 °C, de modo, a permitir reduzir substancialmente a espessura do bloco, para facilitar a laminagem a frio, sendo esta a última etapa, para obter chapas com a espessura final de 1,5 mm.

Posteriormente, foram obtidas chapas com dimensões de 300 x 150 x 1,5 mm. As chapas para elaborar este estudo, foram cedidas na condição de como laminadas e com o tratamento térmico de 800 °C/1 hora.

As chapas foram cortadas transversalmente à direção de laminagem, com dimensões 50 x 20 x 1,5 mm, usando a máquina de corte *GBS-218 eco AutoCut* do Laboratório de Processamento Técnico de Materiais – DEMI da FCT-UNL.

A Tabela 1 sumariza as propriedades mecânicas do material base utilizado [29].

Tabela 1 - Propriedades mecânicas da liga de alta entropia CrMnFeCoNi [30].

Material	Tensão de rotura [MPa]	Extensão à fratura [%]
CrMnFeCoNi	690 ± 5	50 ± 2

3.2 Equipamento

3.2.1 Equipamento de soldadura e sistema de movimento

A fim de garantir a repetibilidade das condições de soldadura, tais como, a velocidade de soldadura e a distância entre o eléctrodo e as amostras a serem soldadas, foi adaptada uma máquina de soldadura robotizada, ver Figura 5.

A tocha de soldadura foi remotamente acionada, com recurso a um relé ativado através de uma porta digital num sistema *Arduíno*.

O equipamento utilizado pode mover-se nas três direções ortogonais (X, Y e Z). O movimento linear foi dado ao longo da direção do eixo Y, enquanto que o eixo X e Z foram utilizados apenas para definir a altura e a posição da tocha. A velocidade de deslocamento da

tocha foi controlada através do software *Repetier Host*, que permite definir as variáveis do processo através de dados numéricos usando código G.

A máquina de soldar utilizada foi uma *TELWIN*, modelo *Technology TIG 182 AC/DC-HF/LIFT*. As principais características do equipamento são especificadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Informações técnicas da máquina de soldar TELWIN Technology TIG 182 AC/DC-HF/LIFT [37]

Tensão de rede monofásica	230 V
Frequência de rede	50 / 60 Hz
Intervalo de corrente	5 – 160 A
Corrente máxima (a 40°C)	160 A – 20%
Máx. Sem tensão de carga	94 V
Corrente máxima absorvida	29 A
Potência máxima absorvida	4.3 kW
Fusível de rede	16 A
Eficiência	75 %
Fator de potência ($\cos\phi$)	0,7

Foi utilizado Árgon puro comercial, como gás de proteção para impedir a oxidação do material. As Tabelas 3 e 4 apresentam as composições químicas dos gases de proteção utilizados na face e na raiz das soldaduras realizadas, respetivamente.

Tabela 3 - Composição do gás de proteção

Alphagaz 2	Ar	H ₂ O	O ₂	CnHm	Co	CO ₂	H ₂
	≥ 99,9999%	≤ 0,1 ppm	≤ 0,1 ppm	≤ 0,1 ppm	≤ 0,1 ppm	≤ 0,1 ppm	≤ 0,1 ppm

Tabela 4 - Composição do gás de proteção

Alphagaz 1	Ar	H ₂ O	O ₂	CnHm
	≥ 99,9999%	≤ 3 ppm	≤ 2 ppm	≤ de 1 ppm

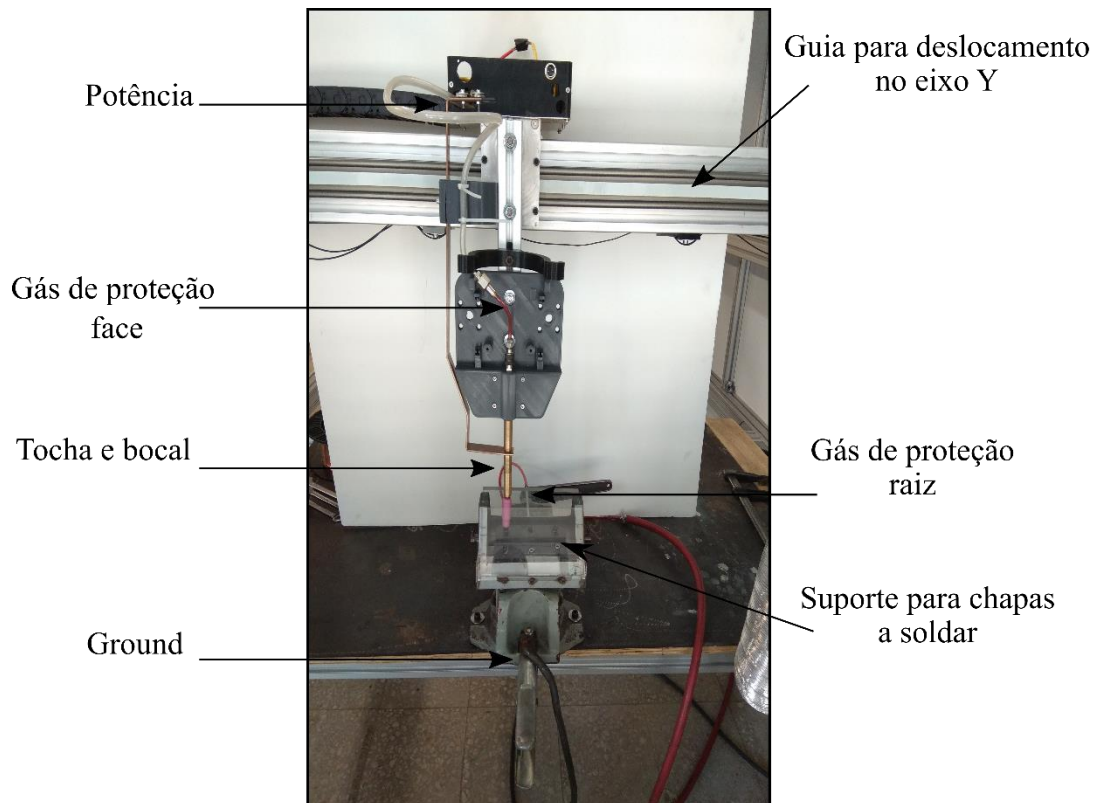


Figura 5 - Tocha de soldadura TIG utilizada.

3.3 Abordagem Experimental

No presente estudo, foram produzidos cordões de soldadura autogêneos, através do processo de soldadura TIG em chapas com 1,5 mm de espessura da LAE – CrMnFeCoNi. O objetivo deste, é verificar se esta liga apresenta uma boa soldabilidade e quais os efeitos da soldadura na microestrutura e propriedades mecânicas. Para tal, durante o processo fez-se variar os seguintes parâmetros: a velocidade e intensidade de corrente de soldadura.

Os testes preliminares foram realizados em chapas de aço inoxidável (AISI 316) com 1,5 mm de espessura, com o objetivo de determinar os parâmetros ótimos, para se obter soldaduras com penetração total.

Foram realizados vários testes, nos quais foi utilizado um eletrodo de tungstênio com adições de Tório, com 2 mm de diâmetro, que comparativamente aos eletrodos de tungstênio puro apresentam melhor emissividade de elétrons, capacidade de intensidade de corrente e resistência à contaminação, o que resulta num arco mais estável [33].

Antes de se iniciar as soldaduras, a camada de óxidos superficial foi removida das amostras com papel de lixa SiC. Após essa remoção, procedeu-se à limpeza destas com etanol, de modo a que quaisquer impurezas que pudessem interferir com a soldadura fossem eliminadas.

As soldaduras foram realizadas com corrente contínua e polaridade direta, CC-, que é o modo mais comum no processo TIG. A taxa de fluxo de Árgon foi mantida constante a 16 L/min na

face e 16 L/min na raiz. As amostras exibem ligeira oxidação na face da soldadura e pouca ou quase nenhuma oxidação na raiz da soldadura, ver Figura 6.

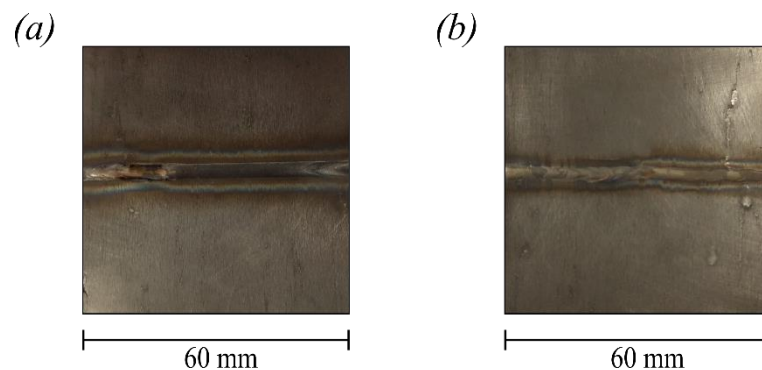


Figura 6 - (a) Cordão soldadura na face. (b) Cordão de soldadura na raiz.

Após a otimização dos parâmetros, foram então realizadas as soldaduras necessárias para realizar este estudo, os resultados são apresentados na Tabela 5.

Posteriormente, foram selecionadas as amostras que apresentavam, por inspeção visual, um cordão de soldadura com maior qualidade superficial. As amostras selecionadas são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 5 - Parâmetros de soldadura TIG utilizados.

Amostra	Tipo de amostra	Velocidade de soldadura [mm/s]	Intensidade de corrente [A]	Taxa de fluxo de gás de proteção [L/min]		Entrega térmica [J/mm]
				Face	Raiz	
#1	Laminado	4,2	60	16	16	131,3
#2	Laminado	4,2	55	16	16	120,4
#3	Laminado	3,8	60	16	16	145,9
#4	Laminado	3,8	55	16	16	133,8
#5	Recozido	4,2	60	16	16	131,3
#6	Recozido	4,2	55	16	16	120,4
#7	Recozido	3,8	60	16	16	145,9
#8	Recozido	3,8	55	16	16	133,8

Tabela 6 - Amostras selecionadas para o estudo.

Amostra	Tipo de amostra	Intensidade de corrente [A]	Velocidade de soldadura [mm/s]
#2	Laminado	55	4,2
#3	Laminado	60	3,8

#6	Recozido	55	4,2
#7	Recozido	60	3,8

Este estudo envolve apenas um tipo de material, apesar da sua condição microestrutural inicial ser distinta. De agora em diante, passarão a ser designadas da seguinte forma: LAE_1 - chapa de dimensões 300 x 150 x 1,5 mm da LAE – CrMnFeCoNi – laminada a frio e LAE_2 - chapa de dimensões 300 x 150 x 1,5 mm recozida a 800 °C durante 1 hora.

Para designar as amostras que receberam tratamento térmico pós-soldadura, foi também criada uma designação específica para cada caso. LAE_1_800°C_1H e LAE_1_1000°C_1H, onde 1H representa o número de horas (1) que a amostra esteve sujeita à temperatura de 800 °C ou 1000 °C. O mesmo é válido para as amostras de LAE_2.

3.4 Técnicas de Caracterização

3.4.1 Microscopia ótica

A observação microscópica para análise microestrutural, foi realizada na secção transversal das chapas, que foram soldadas perpendicularmente à direção de laminagem. As amostras soldadas foram cortadas usando a máquina de corte *GBS-218 eco AutoCut* e posteriormente montadas em resina epóxi, onde depois foram polidas mecanicamente com papel de lixa (SiC) de granulometria decrescente (P80, P320, P600, P1200 e P2500). Por último, as amostras foram contrastadas numa solução de ácido Vilella – ácido pícrico (1g) + ácido clorídrico (5ml) + etanol (50ml), durante um intervalo de tempo de 20s a 60s aproximadamente. As observações óticas, realizaram-se através do recurso ao microscópio ótico *Leica DMI5000 M* do CENIMAT – Centro de Investigação de Materiais da FCT-UNL.

3.4.2 Ensaios de microdureza

As medições de microdureza Vickers, realizaram-se ao longo da seção transversal da amostra soldada, para observar os efeitos do processo de soldadura. As indentações ocorreram com aplicação de uma carga de 0,5 kgf e um tempo de indentação de 10 segundos.

Em relação ao durómetro utilizado nestes ensaios, foi utilizado o durómetro de *Mitutoyo Micro Hardness Testing Machine HM-112* do Laboratório de Processamento Técnico de Materiais – DEMI da FCT-UNL. Desta forma, efetuaram-se cerca de seis linhas de medição da microdureza, com uma distância entre indentações de 200 µm na horizontal assim como na vertical (ver Figura 7). Tal, permitiu avaliar as diferentes partes da amostra, ou seja, material base, zona termicamente afetada e zona de fusão. A partir destas medições, foi possível a construção de um mapa de microdureza bidimensional (X, Y), de maneira, a avaliar as mudanças de microdureza desde a zona de fusão até ao material base.

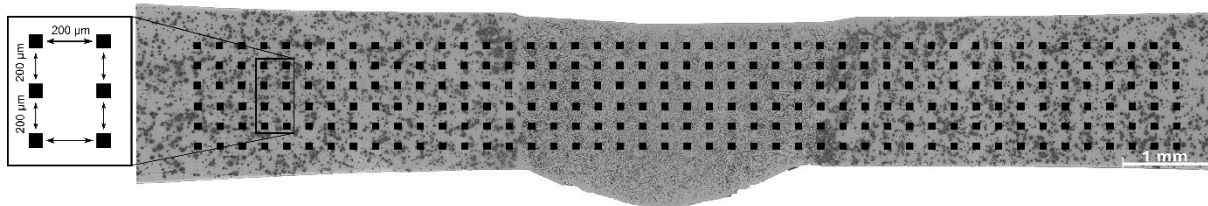


Figura 7 - Representação esquemática da medição de microdureza de uma amostra.

3.4.3 Ensaios mecânicos – Ensaios de tração uniaxial

Relativamente aos ensaios mecânicos, mais concretamente, aos ensaios de tração uniaxial, estes foram realizados no Laboratório de Análise Térmica e Mecânica do CENIMAT – Centro de Investigação de Materiais da FCT-UNL na máquina de ensaios mecânicos universal *Shimadzu AG-50kNG* com 50 kN de capacidade de carga máxima, associada a um computador com o software *Trapezium2*. De modo a eliminar potenciais problemas de fixação, as amostras foram maquinadas em retângulos com as seguintes dimensões 60 x 3 x 1,5 mm.

3.4.4 Microscopia eletrónica de varrimento

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) foi utilizada para observação das superfícies de fratura das amostras após os ensaios de tração uniaxial. Desta forma, as observações foram realizadas com recurso ao microscópio eletrónico de varrimento *Zeiss Auriga* do CENIMAT – Centro de Investigação de Materiais da FCT-UNL. A tensão de aceleração usada foi de 15 kV. Assim, as amostras para observação das superfícies de fratura foram revestidas com carbono de maneira a melhorar a condutividade.

Resultados e Discussão

Em relação aos resultados experimentais obtidos deste estudo, estes serão apresentados e discutidos ao longo deste capítulo, estando organizados pelas técnicas de caracterização utilizadas.

4.1 Caracterização microestrutural através de microscopia ótica

As primeiras soldaduras realizadas tiveram como objetivo principal a avaliação dos parâmetros do processo, como a velocidade e a intensidade de corrente de soldadura, com a finalidade de encontrar parâmetros que permitissem obter solduras com penetração total e, além disso, sem defeitos.

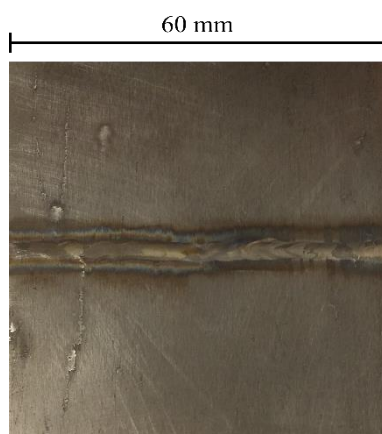


Figura 8 - Cordão de soldadura.

As observações microestruturais das chapas soldadas (Figura 8), foram realizadas na seção transversal, como mostrado na Figura 9.

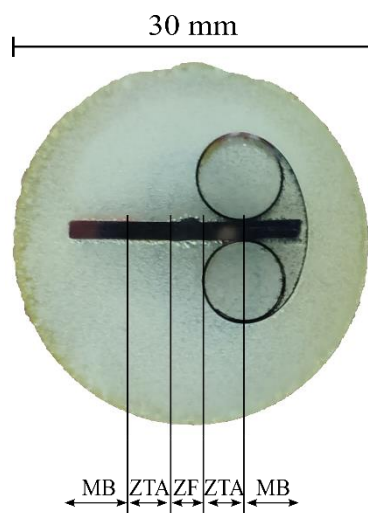


Figura 9 - Seção transversal de uma amostra soldada.

No que concerne às amostras produzidas, estas apresentam cordões de soldadura com penetração total e sem defeitos, exceto algumas amostras de LAE_1 que exibem fissuras na zona do MB, que são provenientes do processo de laminagem. Relativamente aos parâmetros de soldadura, estes não apresentam grande variação, seja no formato ou na área dos cordões. Assim, estes exibem semelhanças, relativamente aos dois tipos de amostras estudadas, tanto na raiz como na face destes.

Relativamente às macrografias de cada tipo de amostra soldada, são apresentadas nas Figuras 10 e 12. Cada uma destas, encontra-se numerada com letras de “a” a “c”, onde são identificadas regiões específicas, dado que, cada uma dessas regiões possui uma imagem de microscopia ótica correspondente, exibidas nas Figuras 11 e 13. Além disso, nenhum tipo de defeitos, tais como poros ou fissuras, foram observados na ZF.

De um modo geral, durante o processo de solidificação, os grãos tendem a crescer na direção perpendicular à interface sólida / líquido, dado que esta é a direção do gradiente máximo de temperatura e, portanto, a força motriz máxima para a solidificação. No entanto, os grãos também têm uma direção preferencial de crescimento, definida como, a direção de crescimento fácil. Desse modo, o crescimento inicial dos grãos parcialmente no estado de fusão no MB é seguido de um crescimento rápido durante a solidificação. Assim, os grãos que apresentem a direção de crescimento fácil paralela à direção do gradiente de temperatura máxima, irão crescer com maior facilidade e assim diminuir a possibilidade de crescimento de outros grãos que não apresentem esta característica [30].

A microestrutura da #2_LAE_1, apresenta uma estrutura de dendrítica, próxima da linha de fusão (Figura 11), onde estas são formadas. A formação desta microestrutura, resulta do crescimento de dendrites colunares a partir da linha de fusão para a linha central de soldadura [29,38].

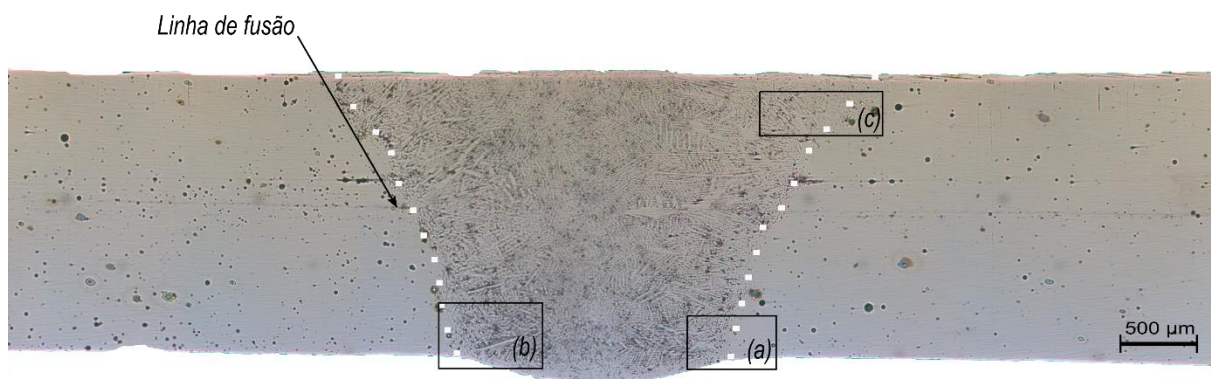


Figura 10 - Macrografia da soldadura #2_LAE_1, com regiões específicas identificadas com as letras de "a" a "c".

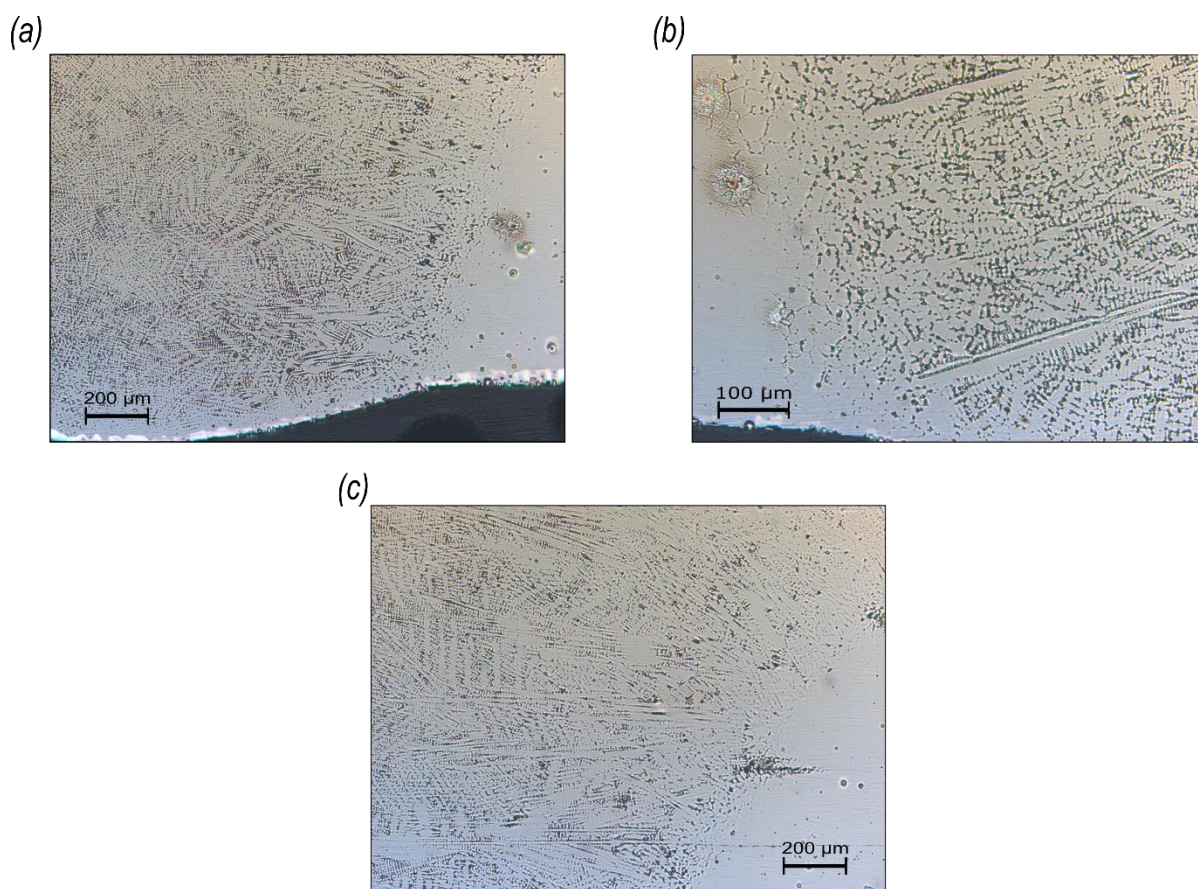


Figura 11 - Micrografias óticas da zona de fusão das regiões identificadas na Figura 10

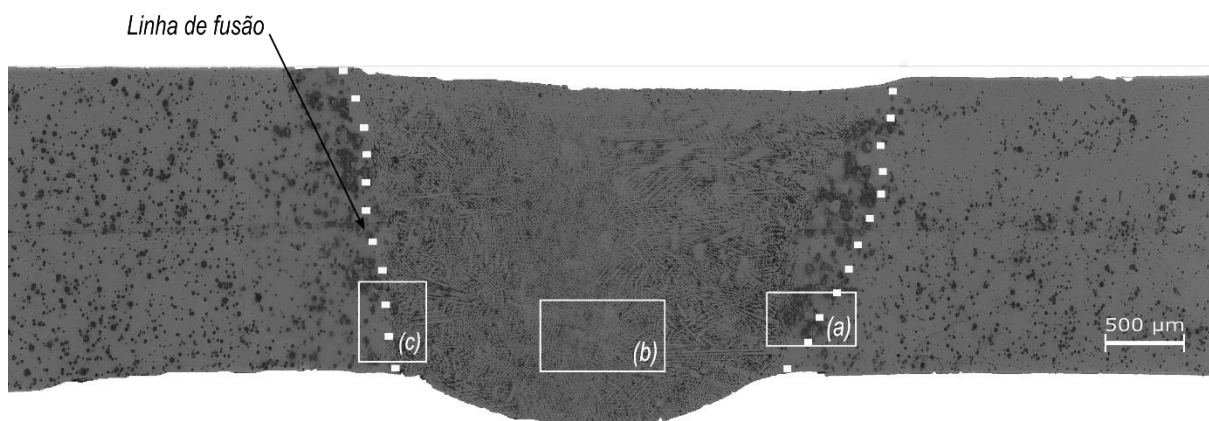


Figura 12 - Macrografia da soldadura #7_LAE_2, com regiões específicas identificadas com as letras de "a" a "c".

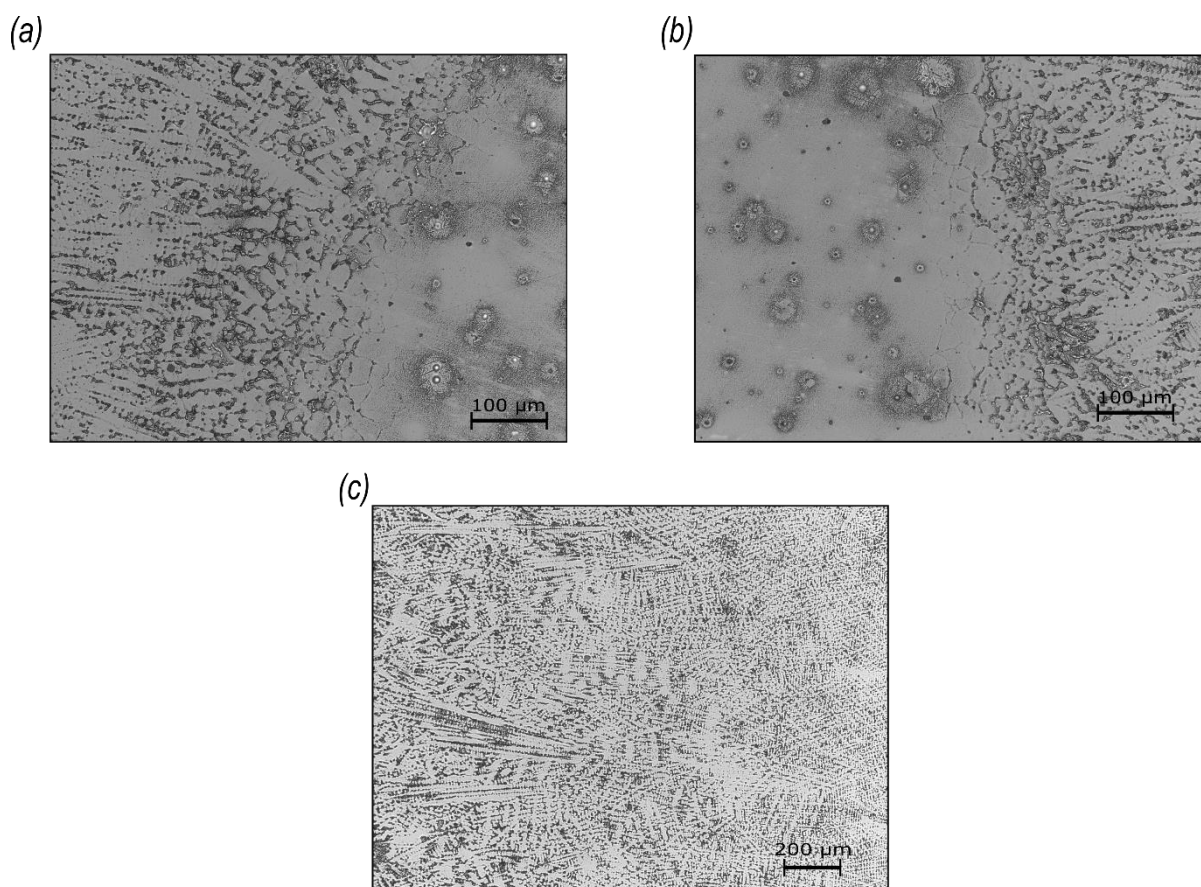


Figura 13 - Micrografias óticas da zona de fusão das regiões identificadas na Figura 12.

Em relação à microestrutura da amostra #7_LAE_2, apresenta também uma estrutura dendrítica, próxima da linha de fusão (Figura 13). A formação desta estrutura é muito idêntica a da #2_LAE_1, evidenciando também um crescimento epitaxial.

De seguida, são apresentadas duas macrografias das amostras que foram submetidas a tratamento térmico pós-soldadura de 800 °C e 1000 °C, respetivamente.

Relativamente às Figuras 14 e 15, correspondentes às amostras que foram submetidas a tratamento térmico pós-soldadura a 800 °C por 1 hora, é possível observar a estrutura típica

composta por dendrites. Na Figura 15. (a), é possível observar pequenas maclas e limites de grão presentes na ZTA. De notar que durante a contrastação das amostras soldadas o MB ficava sempre queimado, ao contrário da ZF onde era visível a estrutura dendrítica. Foram tentadas várias soluções de constratação tal como descrito na literatura, mas observou-se que o MB era sempre atacado de modo muito severo impossibilitando a visualização clara da microestrutura desta região.

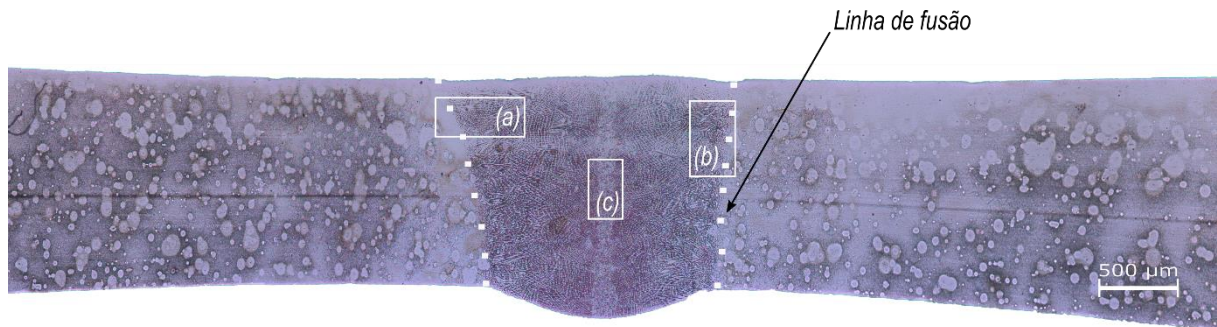


Figura 14 - Macrografia da amostra #2_LAE_1_800°C_1H.

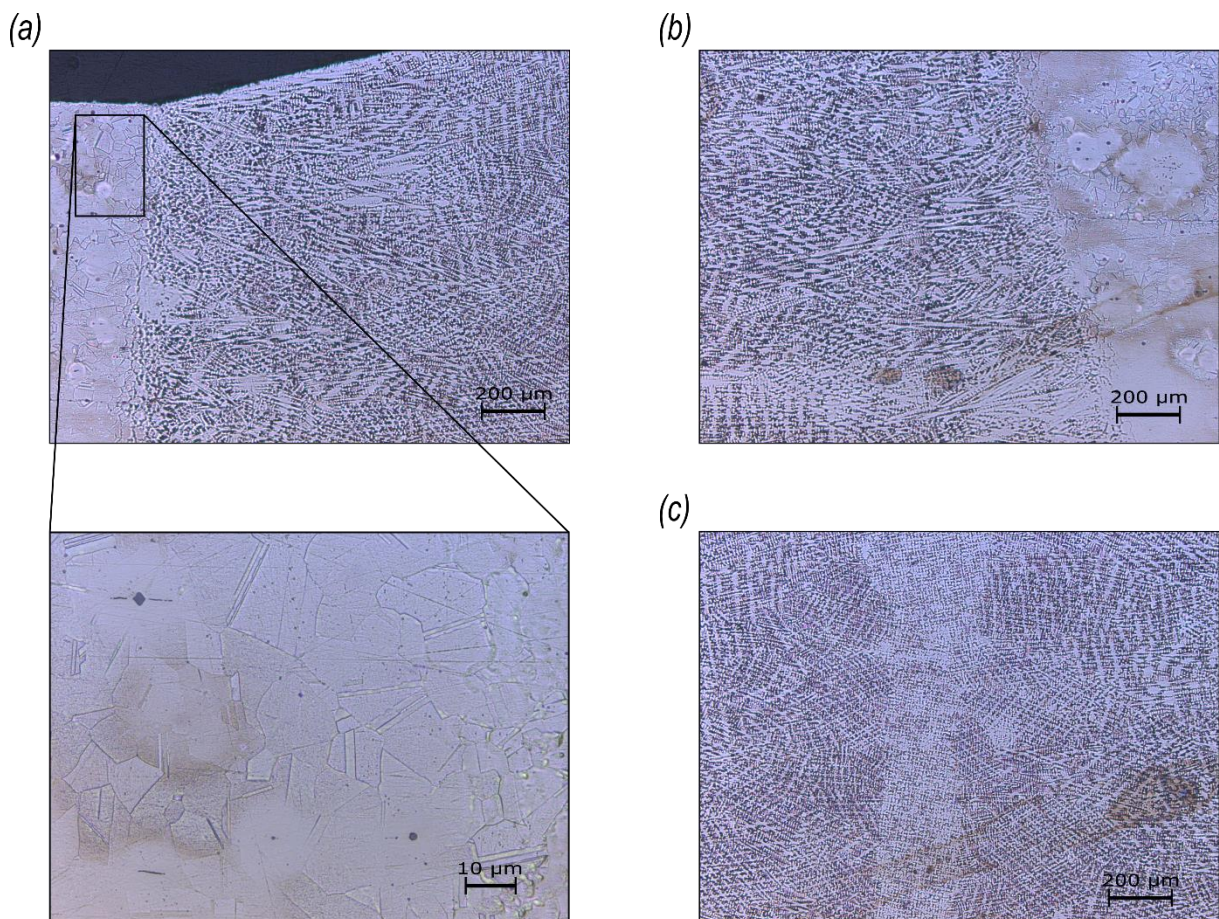


Figura 15 - Micrografias óticas da zona de fusão das regiões identificadas na Figura 14.

Na Figura 16 é apresentada a macrografia da amostra que recebeu tratamento térmico pós-soldadura a 1000 °C por 1 hora. Ao contrário das restantes amostras, quando o tratamento térmico de pós-soldura de 1000 °C por 1 hora é efetuado a ZF passa a ser atacada de modo muito semelhante ao MB. Tal é devido à difusão de elementos que é promovida durante este tratamento térmico homogeneizando a composição da ZF de modo semelhante ao do MB. Por esse motivo, o ataque químico na superfície polida tem um efeito semelhante nas duas regiões do material.

Estão planeados estudos de microscopia eletrónica de varrimento para ultrapassar este problema.



Figura 16 - Macrografia da amostra #3_LAE_1_1000°C_1H.

4.2 Caracterização microestrutural através de medidas de microdureza (HV)

Foram realizadas medidas de microdureza em seis linhas ao longo da secção transversal dos dois tipos de amostras presentes neste estudo. A secção transversal da amostra abrange o material base, a zona termicamente afetada e a zona de fusão conforme representado esquematicamente nas Figuras 17. (a) e 18. (a). Nas Figuras 17. (b) e 18. (b) está representado o gráfico com a tendência dos valores médios de microdureza das regiões analisadas.

Apenas na ZF das amostras do tipo LAE_2 foi detetada uma ligeira variação de valores de microdureza. Assim, a tendência simétrica das medidas de microdureza, tanto à direita como à esquerda da ZF, confirmam a repetibilidade dos resultados nas amostras estudadas.

Na Tabela 7, é possível visualizar os valores de microdureza médios obtidos para cada amostra estudada.

Tabela 7 – Microdurezas das amostras soldadas.

Região da amostra	Amostra Analisada		Amostra Analisada	
	#2_LAE_1 [HV]	#3_LAE_1 [HV]	#6_LAE_2 [HV]	#7_LAE_2 [HV]
MB	384,9 ± 5,3	348,9 ± 6,1	180,3 ± 5,2	174,5 ± 4,2
ZF	170,1 ± 4,6	161,5 ± 6,4	168,2 ± 4,3	162,4 ± 5,3

Nas Tabelas 8 e 9 são apresentados os valores de microdureza obtidos para as amostras que receberam tratamento térmico pós-soldadura de 800 °C e 1000 °C, respectivamente.

Tabela 8 - Microdurezas das amostras com tratamento térmico pós-soldadura de 800°C_1H.

Região da amostra	Amostra Analisada		Amostra Analisada	
	#2_LAE_1_800°C [HV]	#3_LAE_1_800°C [HV]	#6_LAE_2_800°C [HV]	#7_LAE_2_800°C [HV]
MB	200 ± 5,7	207,2 ± 4,9	164,4 ± 3,5	166,4 ± 2,8
ZF	164,1 ± 3,7	171,7 ± 3,5	161,9 ± 1,7	166,3 ± 5,1

Tabela 9 - Microdurezas das amostras com tratamento térmico pós-soldadura de 1000°C_1H.

Região da amostra	Amostra Analisada		Amostra Analisada	
	#2_LAE_1_1000°C [HV]	#3_LAE_1_1000°C [HV]	#6_LAE_2_1000°C [HV]	#7_LAE_2_1000°C [HV]
MB	138,5 ± 3,1	137,8 ± 4,3	135,2 ± 3,3	142,8 ± 2,2
ZF	146,1 ± 2,6	151 ± 6,1	145,7 ± 2,6	150 ± 1,4

Na LAE_1 temos o material como-laminado, ou seja, com uma resistência mecânica e consequentemente dureza elevadas. Na LAE_2 o material é recozido levando a uma diminuição significativa da microdureza em relação ao material tal como recebido (estado laminado).

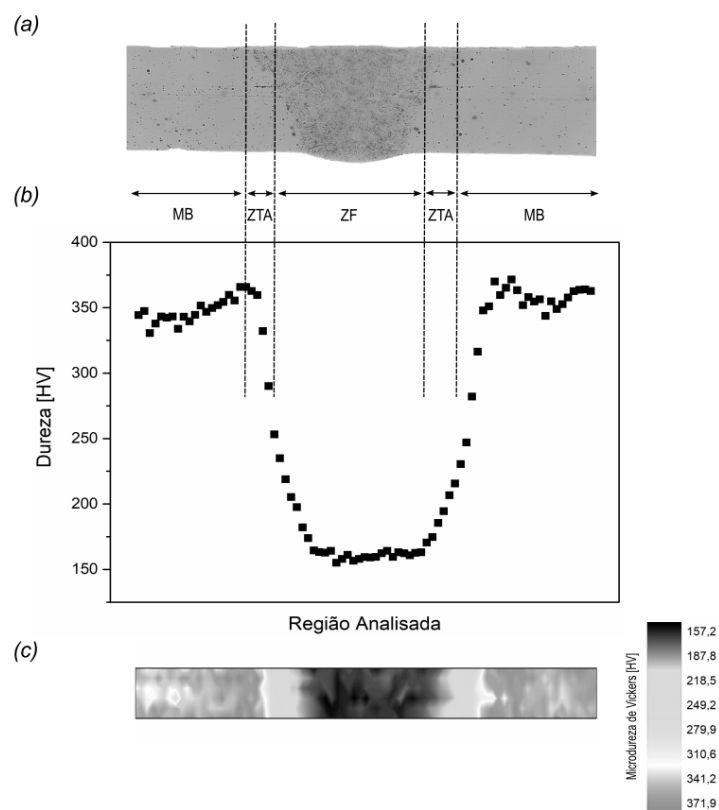


Figura 17 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #3_LAE_1. (b) Mapa de microdurezas analisadas, #3_LAE_1. (c) Mapa de microdurezas, #3_LAE_1.

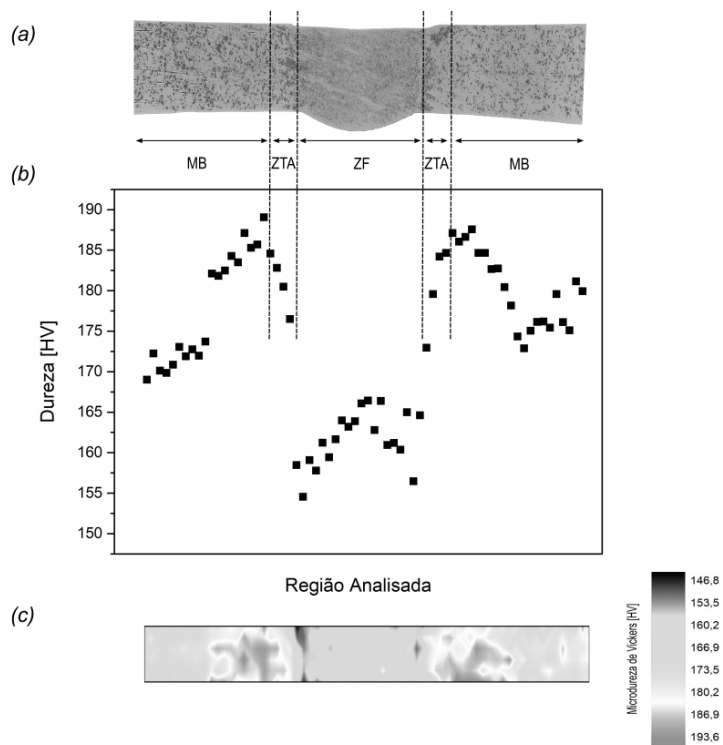


Figura 18 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #7_LAE_2. (b) Mapa de microdurezas analisadas, #7_LAE_2. (c) Mapa de microdurezas, #7_LAE_2.

Na ZF existe a queda abrupta da microdureza porque se perde o efeito da laminagem, devido à formação de uma estrutura de solidificação dendrítica.

Desta forma, os resultados apresentados na Tabela 7, permitem verificar que a microdureza média do MB da LAE_1 é cerca do dobro da LAE_2, sendo possível também observar esse mesmo resultado nas Figuras 17 e 18. No entanto, na ZF, a microdureza média das duas LAE é semelhante.

Segundo Nam et al. [38], a diminuição da microdureza na ZF, pode ser provocada pela recombinação de deslocações dos grãos devidas ao calor gerado durante a soldadura. Nam et al. [29], aponta ainda que, a diferença do tamanho de grão entre o MB e a ZF pode ser a causa para a variação da microdureza entre estes.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 8, constata-se que existe uma ligeira diferença na microdureza do MB (~40 HV), enquanto que na ZF a microdureza é semelhante.

Por último, através dos resultados apresentados na Tabela 9, verifica-se que apenas existe uma pequena diferença nos valores médios de microdureza (~10 HV), tanto no MB como na ZF. Este resultado vem confirmar o facto de o tratamento térmico pós-soldadura a 1000 °C por 1 hora uniformizar toda a amostra e, esta adquirir uma nova microestrutura.

De seguida, são apresentados os gráficos com a tendência dos valores médios de microdureza das regiões analisadas e os mapas de microdureza obtidos.

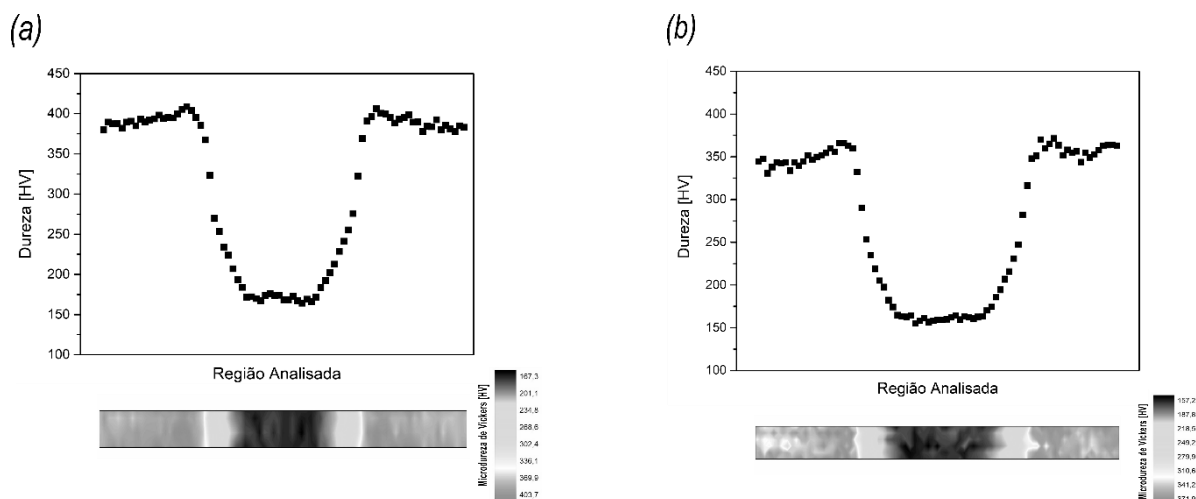


Figura 19 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #2_LAE_1. (b) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #3_LAE_1.

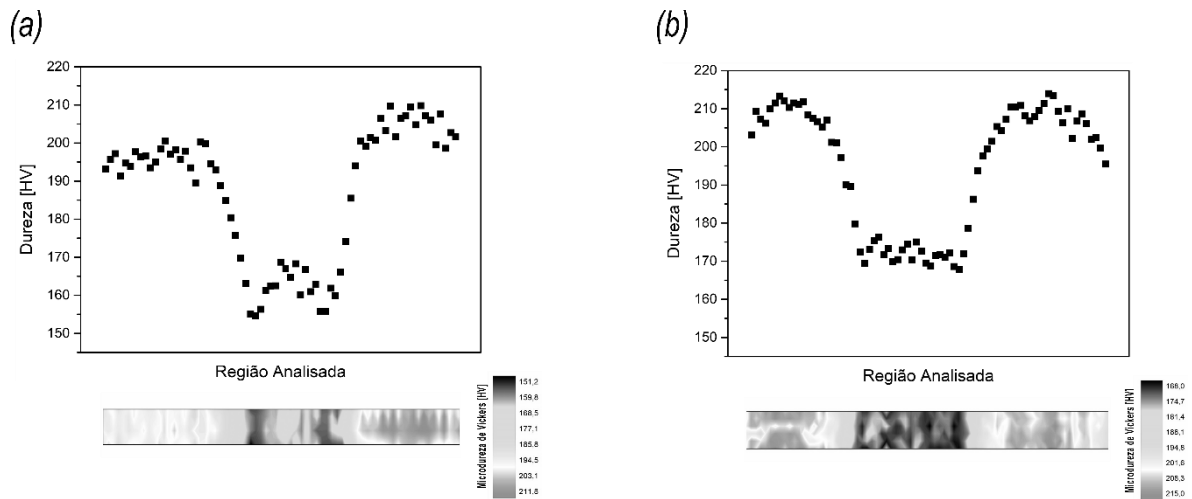


Figura 20 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #2_LAE_1_800°C_1H. (b) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #3_LAE_1_800°C_1H.

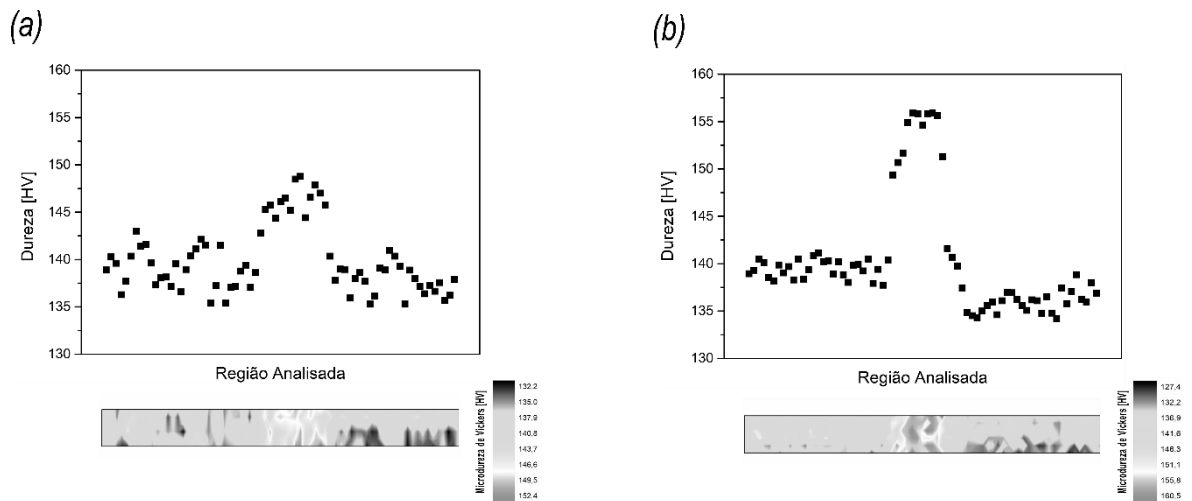


Figura 21 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #2_LAE_1_1000°C_1H. (b) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #3_LAE_1_1000°C_1H.

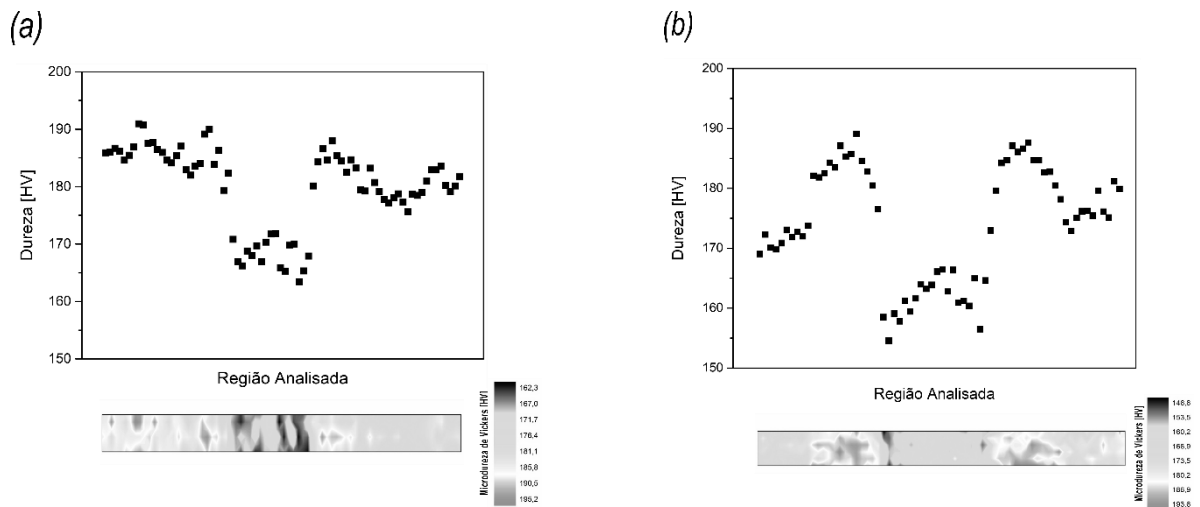


Figura 22 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #6_LAE_2. (b) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #7_LAE_2.

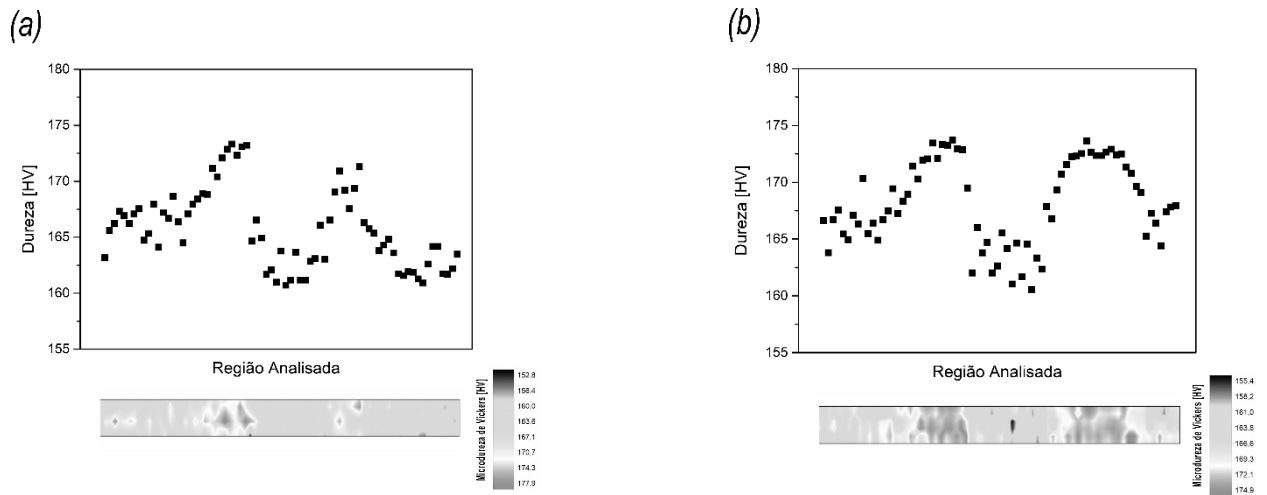


Figura 23 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #6_LAE_2_800°C_1H. (b) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #7_LAE_2_800°C_1H.

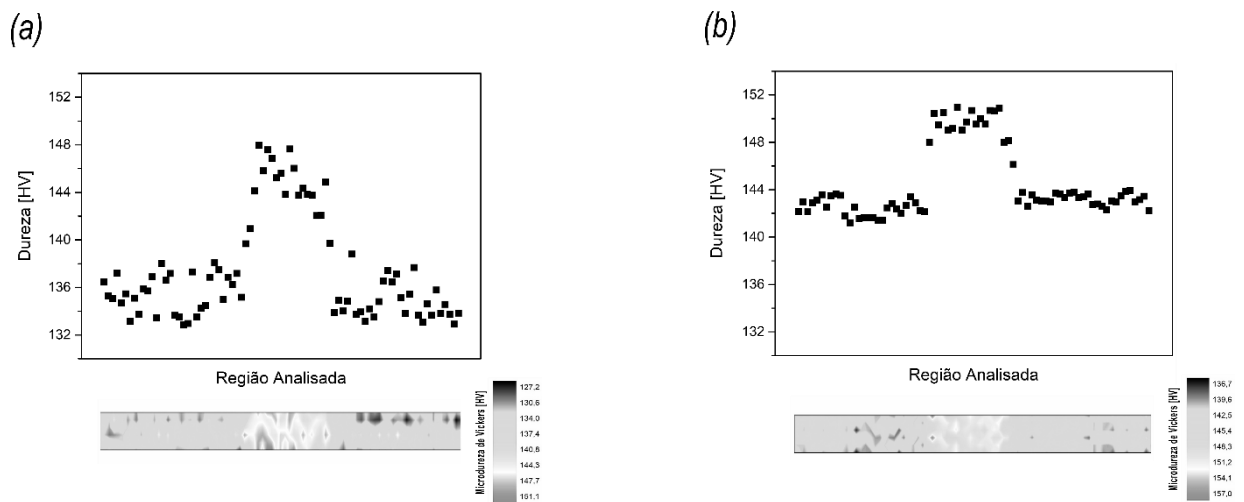


Figura 24 - (a) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #6_LAE_2_1000°C_1H. (b) Valores de dureza média correspondentes à região analisada, #7_LAE_2_1000°C_1H.

De forma a analisar, as variações da microdureza nas diferentes amostras realizadas, elaborou-se uma escala normalizada com base no maior (408,9 HV) e no menor (127,4 HV) valor de microdureza obtido. Foram então elaborados mapas normalizados da microdureza das amostras, cujos resultados são apresentados nas Figuras 25 a 28.



Figura 25 - (a) Mapa de microdurezas analisadas, #2_LAE_1. (b) Mapa de microdurezas analisadas, #2_LAE_1_800°C_1H. (c) Mapa de microdurezas analisadas, #2_LAE_1_1000°C_1H.



Figura 26 - (a) Mapa de microdurezas analisadas, #3_LAE_1. (b) Mapa de microdurezas analisadas, #3_LAE_1_800°C_1H. (c) Mapa de microdurezas analisadas, #3_LAE_1_1000°C_1H.



Figura 27 - (a) Mapa de microdurezas analisadas, #6_LAE_2. (b) Mapa de microdurezas analisadas, #6_LAE_2_800°C_1H. (c) Mapa de microdurezas analisadas, #6_LAE_2_1000°C_1H.



Figura 28 - (a) Mapa de microdurezas analisadas, #7_LAE_2. (b) Mapa de microdurezas analisadas, #7_LAE_2_800°C_1H. (c) Mapa de microdurezas analisadas, #7_LAE_2_1000°C_1H.

Através das Figuras 25. (c); 26. (c); 27. (c) e 28. (c), é possível observar que o tratamento térmico pós-soldadura, foi aplicado com o objetivo de tentar obter uma microestrutura na ZF semelhante àquela do MB, de modo a que as propriedades mecânicas das juntas soldadas fossem mais homogêneas.

Contudo, como é visível através da escala dos mapas de microdurezas existe um grande intervalo entre o valor mínimo e máximo, tornando assim, pouco perceptível de como a microdureza varia ao longo da amostra analisada. Em relação aos gráficos apresentados posteriormente, é possível a averiguação no que toca à variação do andamento da microdureza das amostras estudadas. Os resultados serão apresentados pela seguinte ordem: LAE_1, LAE_1_800°C_1H, LAE_1_1000°C_1H e LAE_2, LAE_2_800°C_1H, LAE_2_1000°C_1H.

Para tal, foram seleccionadas as linhas um, três e cinco das seis existentes de maneira a demonstrar a variação real da microdureza ao longo da análise.

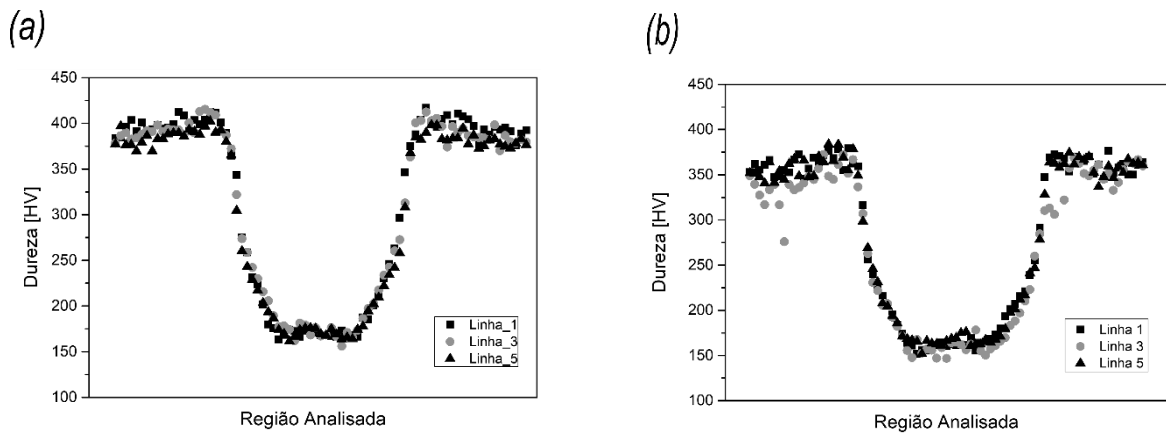


Figura 29 – (a) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #2_LAE_1. (b) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #3_LAE_1.

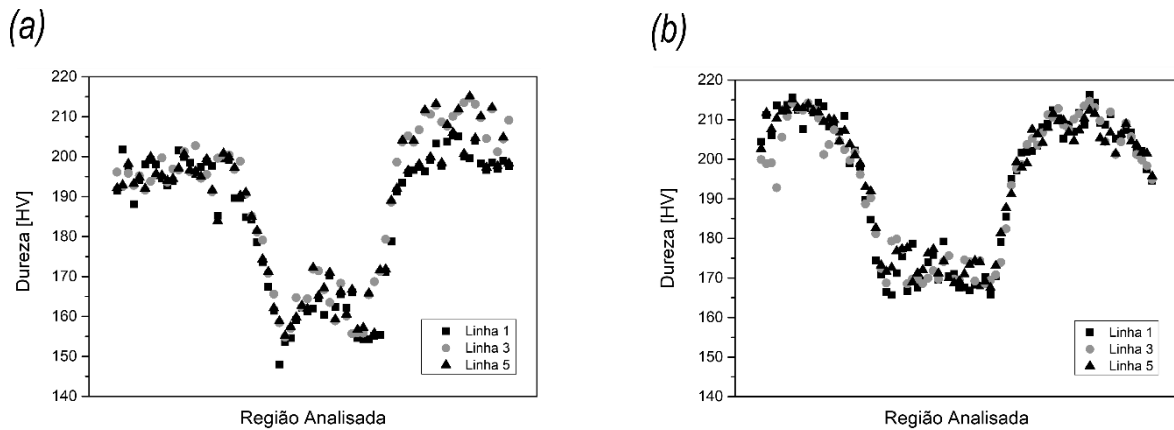
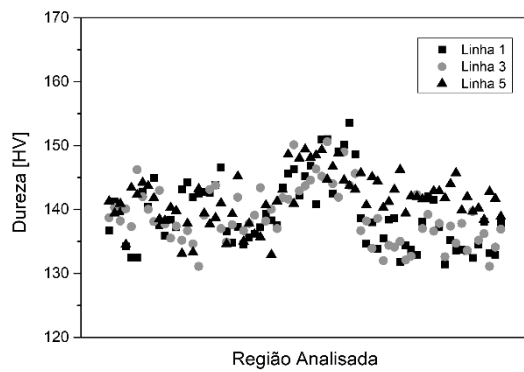


Figura 30 - (a) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #2_LAE_1_800°C_1H. (b) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #3_LAE_1_800°C_1H.

(a)



(b)

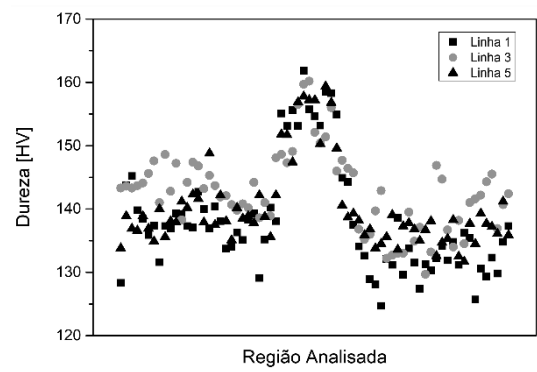
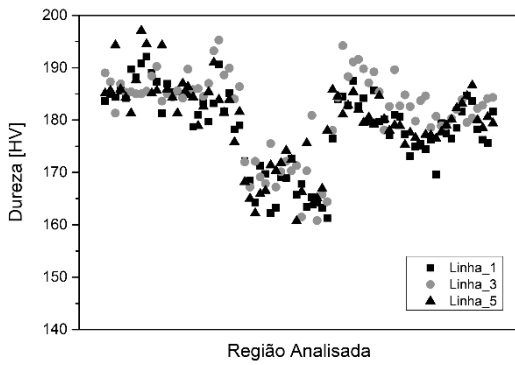


Figura 31 - (a) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #2_LAE_1_1000°C_1H. (b) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #3_LAE_1_1000°C_1H.

(a)



(b)

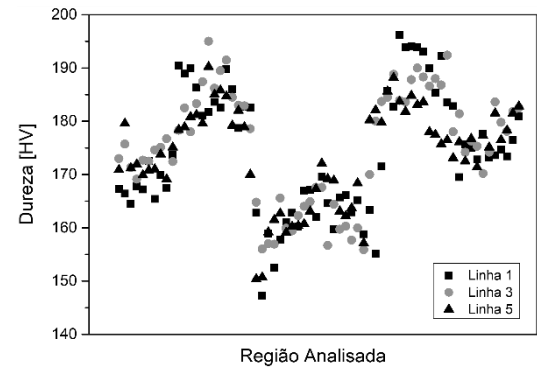
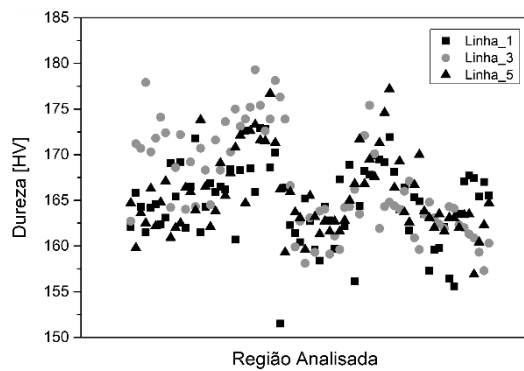


Figura 32 - (a) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #6_LAE_2. (b) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #7_LAE_2.

(a)



(b)

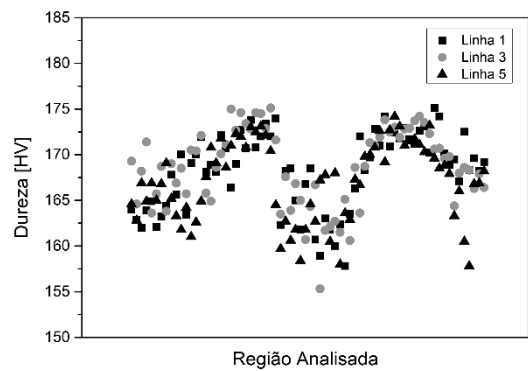


Figura 33 - (a) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #6_LAE_2_800°C_1H. (b) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #7_LAE_2_800°C_1H.

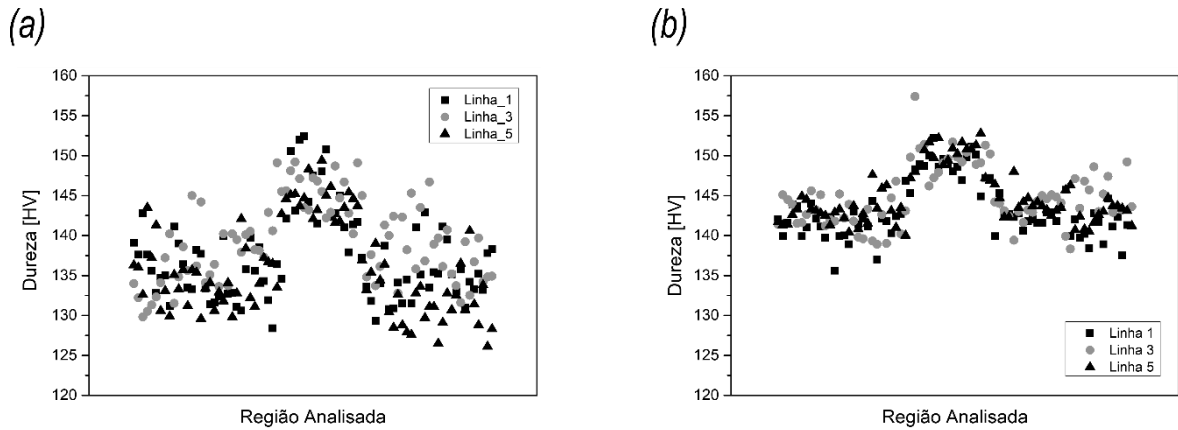


Figura 34 - Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #6_LAE_2_1000°C_1H. (b) Variação do andamento da dureza ao longo da amostra #7_LAE_2_1000°C_1H.

4.3 Caraterização das propriedades mecânicas

4.3.1 Ensaios de tração uniaxial

Em relação aos ensaios de tração uniaxial, uma vez que o MB já foi caraterizado previamente [29], estes ensaios, apenas foram concretizados para as amostras soldadas, de forma avaliar as suas propriedades mecânicas. Além disso, foram selecionadas três amostras de cada tipo (LAE_1 e LAE_2) e realizados dois ensaios de tração para cada uma das amostras, ver Tabela 6.

Este procedimento, foi aplicado para as amostras soldadas e também para as submetidas a tratamento térmico pós-soldadura de 800 °C e 1000 °C. Desta forma, os gráficos com as curvas de tensão-deformação, obtidas através dos ensaios de tração à temperatura ambiente, são apresentados nas Figuras 35 a 37, respetivamente. Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos da resistência à tração (σ_R) e da extensão à fratura (e_f).

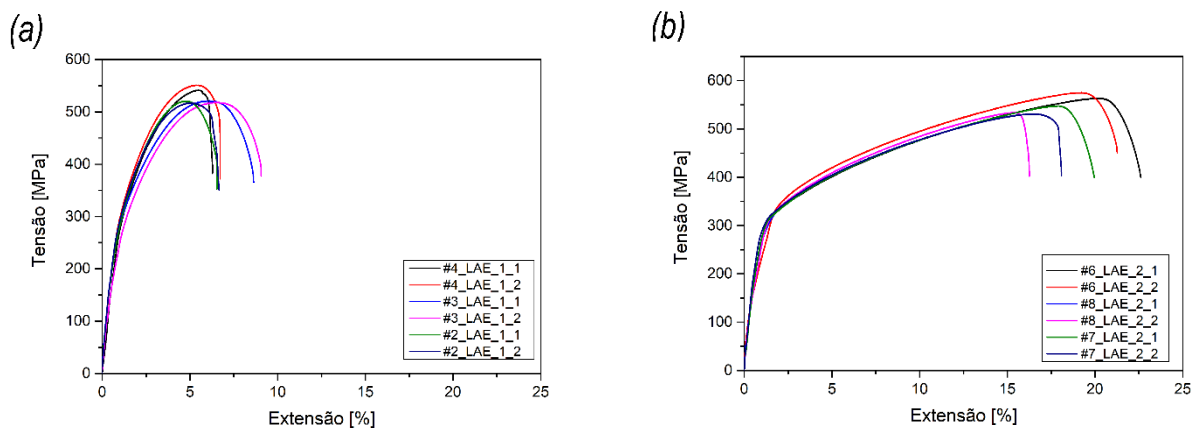


Figura 35 – (a) Curvas tensão - deformação das amostras LAE_1. (b) Curvas tensão - deformação das amostras LAE_2.

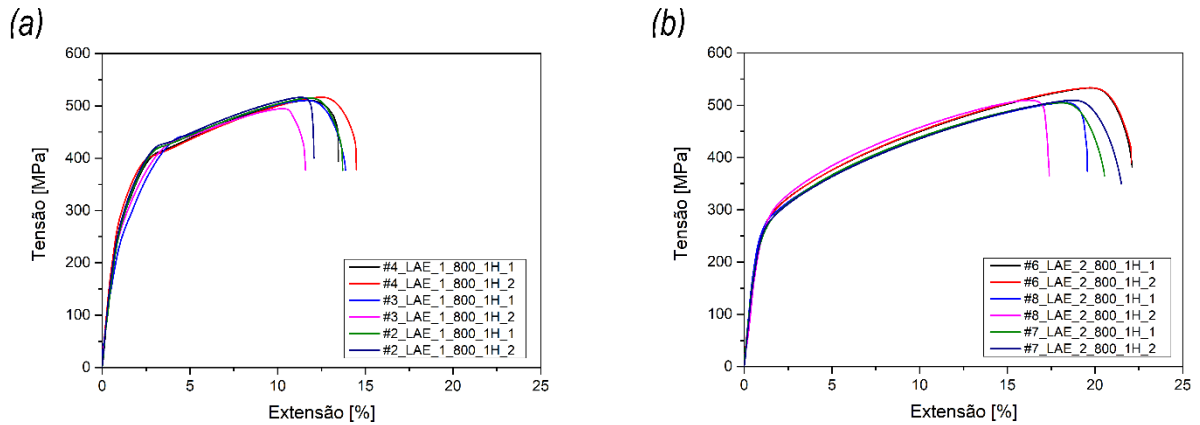


Figura 36 - (a) Curvas tensão - deformação das amostras LAE_1_800°C_1H. (b) Curvas tensão - deformação das amostras LAE_2_800°C_1H.

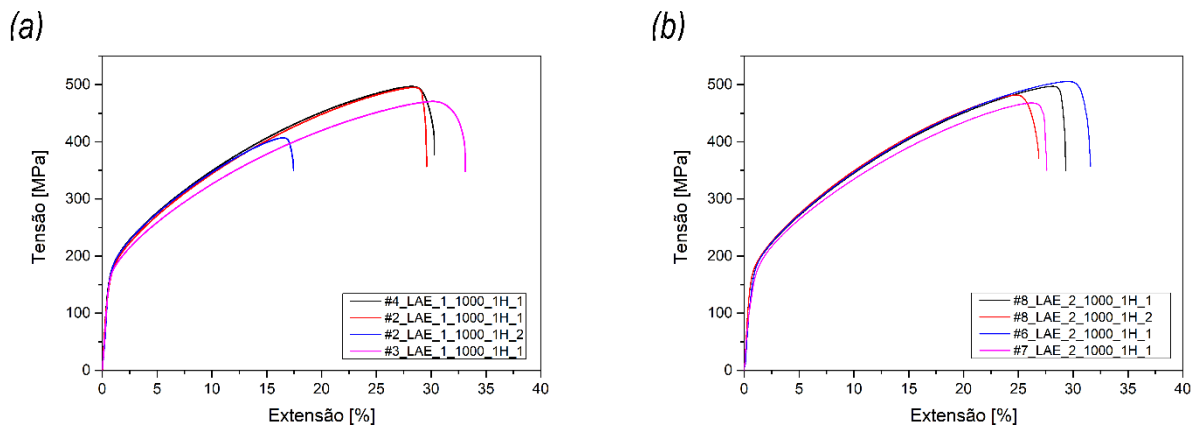


Figura 37 - (a) Curvas tensão - deformação das amostras LAE_1_1000°C_1H. (b) Curvas tensão - deformação das amostras LAE_2_1000°C_1H.

Inicialmente, através da análise de comparação entre as amostras no estado como soldado e as que foram submetidas a tratamento térmico pós-soldadura, (LAE_1 e LAE_2), é possível observar que há um aumento da ductilidade do material, mas esse aumento ocorre à custa da diminuição da resistência mecânica. Este fenómeno, é devido ao recozimento (tratamento térmico) que tem um efeito de amaciar o material, ou seja, diminui a resistência mecânica, mas aumenta a ductilidade.

Comparando agora os resultados obtidos com o MB [29], verifica-se que as amostras soldadas (LAE_1 e LAE_2) apresentam uma extensão à fratura muito inferior à verificada no MB e resistência mecânica ligeiramente inferior. No entanto, as amostras que foram submetidas a tratamento térmico pós-soldadura, a 800 °C e 1000 °C, apresentam resistência mecânica inferior e uma extensão à fratura cerca de 30% e 20 % inferior à do MB, respetivamente.

Tabela 10 - Resultados dos ensaios de tração uniaxial.

Amostra	Ensaio	σ_R Máx [MPa]	e_f Máx [%]	σ_R Máx_800°C [MPa]	e_f Máx_800°C [%]	σ_R Máx_1000°C [MPa]	e_f Máx_1000°C [%]
#2_LAE_1	1	520,56	6,54	515	13,73	448,33	29,64
	2	516,67	6,83	516,39	12,06	406,94	17,60
#3_LAE_1	1	521,11	8,62	510,56	13,87	470,83	33,12
	2	517,78	9,05	494,72	11,65	-	-
#4_LAE_1	1	541,67	6,29	510,57	13,46	455,83	30,3
	2	551,11	6,734	516,67	14,51	-	-
#6_LAE_2	1	563,89	22,62	533,33	22,11	453,33	31,71
	2	575,56	21,26	533,61	22,07	-	-
#7_LAE_2	1	547,78	20,01	505	20,35	468,33	27,79
	2	531,11	18,12	509,44	20,01	-	-
#8_LAE_2	1	532,22	18,52	505,28	19,78	455	29,62
	2	534,44	16,28	509,72	17,44	458,33	26,86

Nas Figuras 38 e 39, é apresentada a evolução do estado das amostras durante o ensaio de tração uniaxial, até a rotura, onde a deformação atinge o seu máximo.

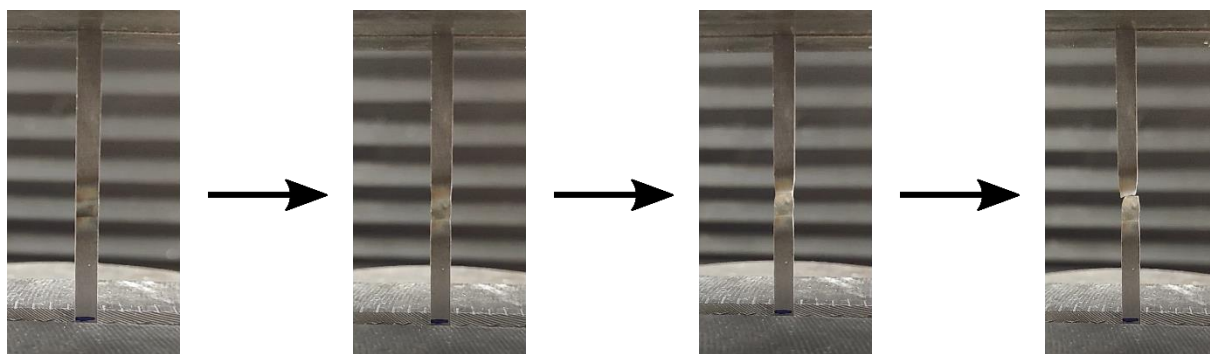


Figura 38 - Diferentes etapas do ensaio de tração uniaxial da amostra #2_LAE_1.

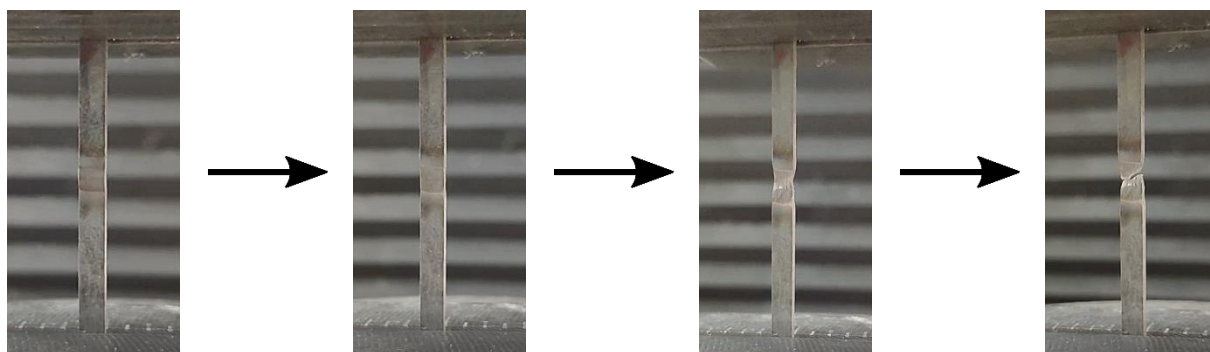


Figura 39 - Diferentes etapas do ensaio de tração uniaxial da amostra #7_LAE_2.

Após os ensaios de tração uniaxial, foi realizada a análise das superfícies de fratura das amostras em estudo com recurso ao SEM. Com esta análise, é possível a observação e compreensão da morfologia das superfícies de fratura. Nas Figuras 40 a 45 são apresentadas as superfícies de fratura das amostras analisadas, revelando uma fratura do tipo dúctil, evidenciada pela presença significativa de pequenos vazios, que na sua maioria apresenta tamanho uniforme, intercalados por superfícies cone e taça (*dimples*).

Além disso, consegue-se visualizar que todas as amostras fraturaram na ZF, ver Figuras 38 e 39, assim as diferenças das superfícies de fratura apresentadas são mínimas [29].

O facto de fraturarem nesta região, pode estar relacionado com a microdureza da ZF ser menor do que a do MB [38].

Na Figura 40. (b), é apresentada a superfície de fratura típica, que caracteriza o crescimento plástico transgranular de vazios, que ocorre durante a deformação provocada pelo ensaio de tração [39].

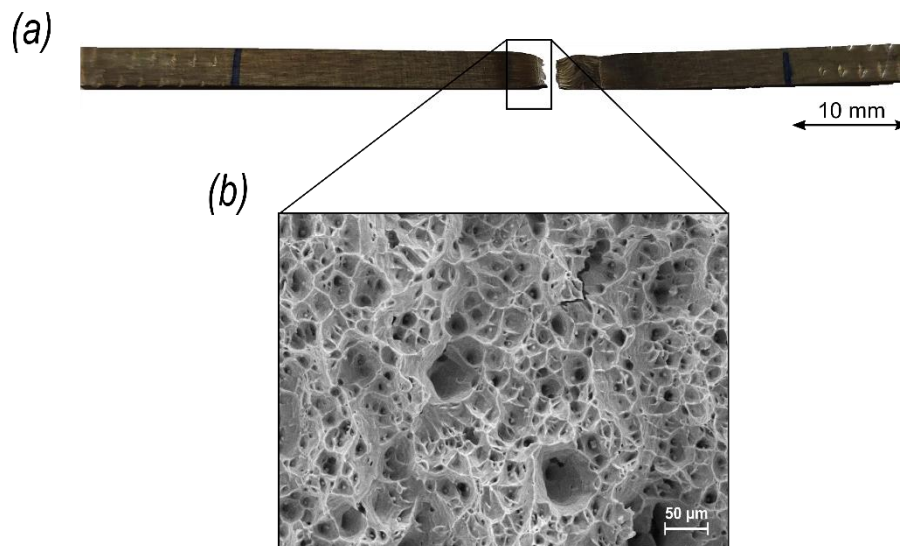


Figura 40 - (a) #2_ LAE_1 após ensaio de tração uniaxial. (b) Superfície de fratura.

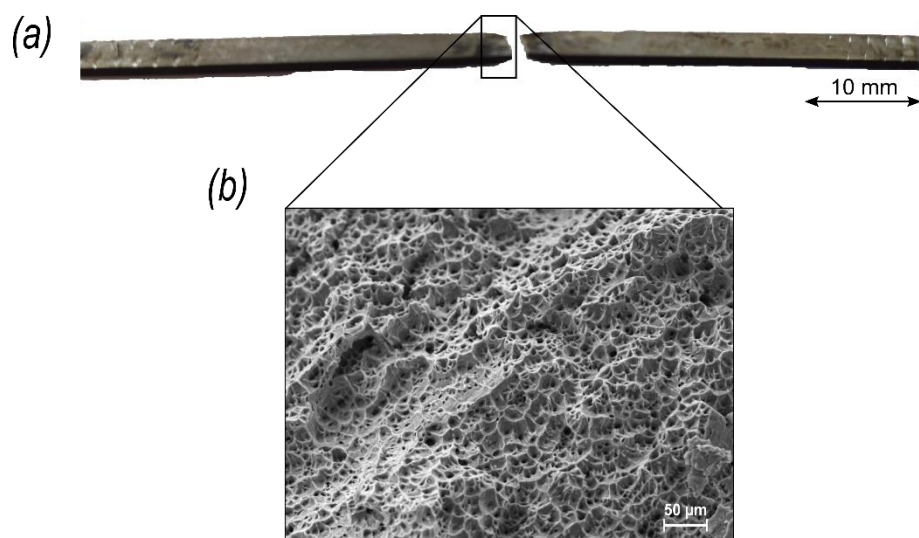


Figura 41 - (a) #4_LAE_1_800°C_1H após ensaio de tração uniaxial. (b) Superfície de fratura.

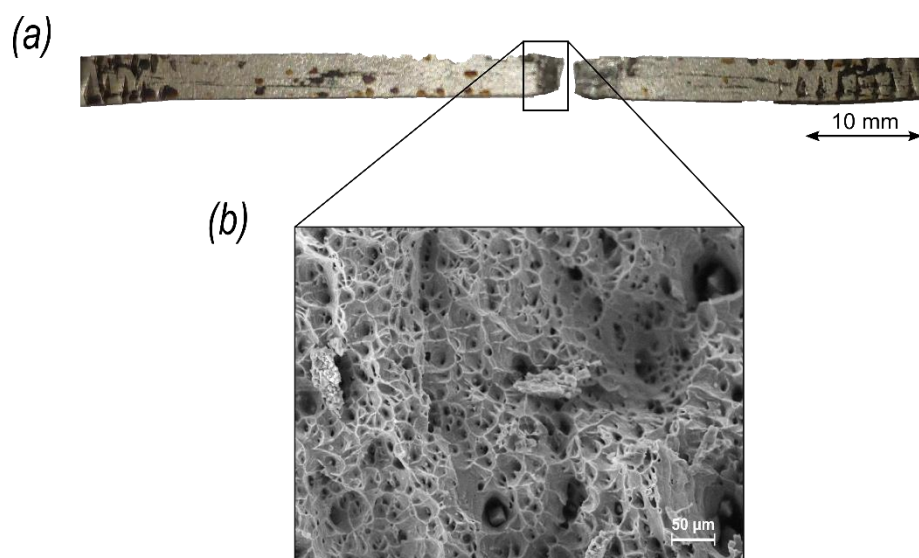


Figura 42 - (a) #4_LAE_1_1000°C_1H após ensaio de tração uniaxial. (b) Superfície de fratura.

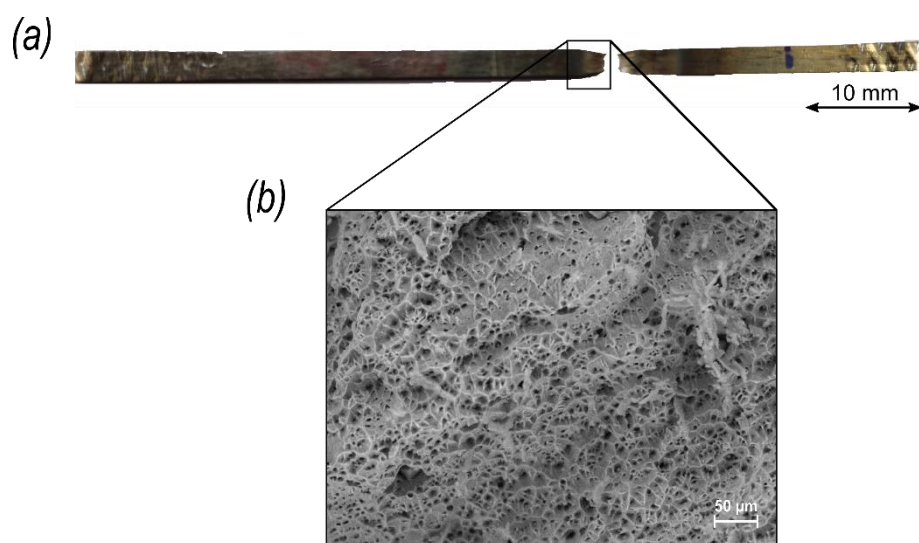


Figura 43 - (a) #6_LAE_2 após ensaio de tração uniaxial. (b) Superfície de fratura.

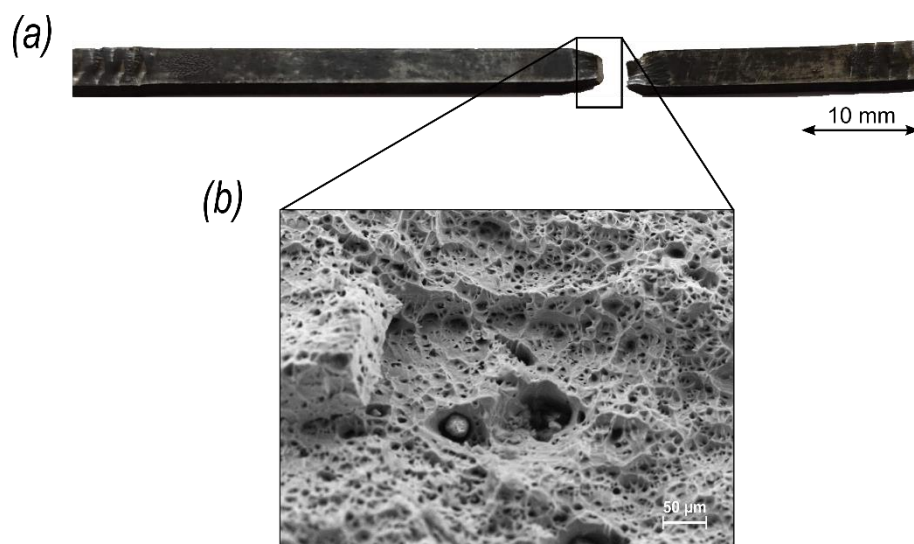


Figura 44 - (a) #6_LAE_2_800°C_1H após ensaio de tração uniaxial. (b) Superfície de fratura.

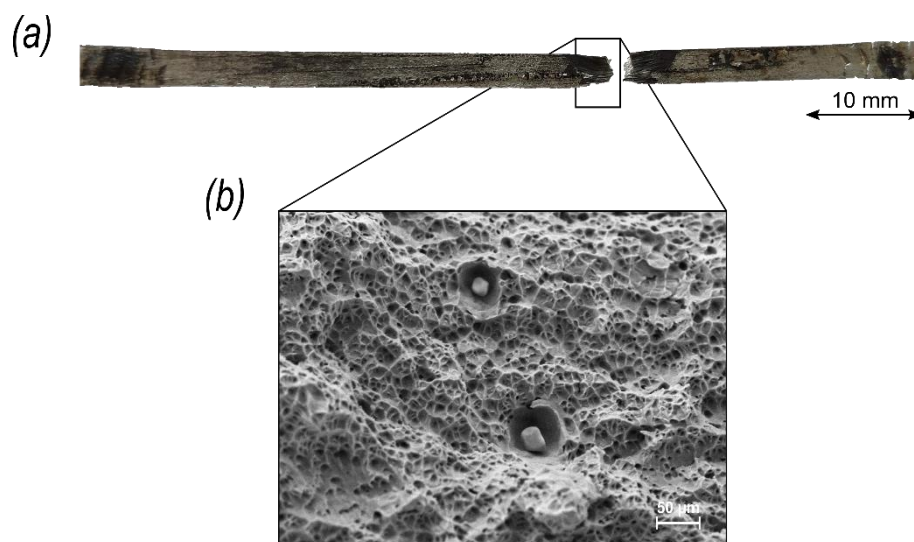


Figura 45 - (a) #6_LAE_2_1000°C_1H após ensaio de tração uniaxial. (b) Superfície de fratura.

Conclusões e Trabalhos futuros

Neste estudo, foram realizadas soldaduras autogéneas com o processo TIG, em chapas de LAE - CrMnFeCoNi - com 1,5 mm de espessura. Com a realização do presente trabalho, foi possível contribuir para uma compreensão mais aprofundada, acerca dos efeitos que este processo de soldadura provoca na microestrutura e nas propriedades mecânicas das LAE – CrMnFeCoNi.

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir:

- A LAE - CrMnFeCoNi apresentou boa soldabilidade e também que a precisão no controlo dos parâmetros de soldadura, é extremamente importante para se obter a produção de soldaduras com a boa qualidade.
- O material como soldado possui boas propriedades mecânicas, sendo que a fratura ocorre na ZF com características dúcteis.
- Os tratamentos térmicos pós-soldadura aplicados aumentam consideravelmente a ductilidade e baixam ligeiramente a resistência mecânica.

Embora tenham sido alcançados todos os objetivos propostos para a realização desta dissertação, foram identificadas algumas oportunidades de investigações adicionais, a saber:

- Utilização de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) para uma análise mais detalhada da evolução microestrutural das juntas soldadas.
- Utilização de difração de raios-X para uma análise estrutural do material mais fina.
- Realização de ensaios mecânicos a temperaturas criogénicas e acima de 300 °C.
- Análise da fadiga das juntas soldadas.

Bibliografia

- [1] M. Chen, S. Lin, J. Yeh, S. Chen, Y. Huang, C. Tu, High-Entropy Alloys, 2006. doi:10.2320/matertrans.47.1395.
- [2] S. Praveen, H.S. Kim, High-Entropy Alloys: Potential Candidates for High-Temperature Applications – An Overview, *Adv. Eng. Mater.* 20 (2018) 1–22. doi:10.1002/adem.201700645.
- [3] M. Tsai, J. Yeh, M. Tsai, J. Yeh, High-Entropy Alloys : A Critical Review High-Entropy Alloys : A Critical Review, 3831 (2014). doi:10.1080/21663831.2014.912690.
- [4] A.J.B. Vincent, A study of three multicomponent alloys, University of Sussex, 1981.
- [5] P. Knight, Multicomponent alloys, Univeristy of Oxford, 1995.
- [6] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 375–377 (2004) 213–218. doi:10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [7] C.-H. Tsau, T.-S. Chin, J.-W. Yeh, S.-Y. Chang, T.-T. Shun, S.-J. Lin, S.-K. Chen, J.-Y. Gan, Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 299–303. doi:10.1002/adem.200300567.
- [8] J.W. Yeh, Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys, *Jom.* 65 (2013) 1759–1771. doi:10.1007/s11837-013-0761-6.
- [9] J.W. Yeh, Y.L. Chen, S.J. Lin, S.K. Chen, High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation, *Mater. Sci. Forum.* 560 (2009) 1–9. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.560.1.
- [10] L. Xia, S. Fang, W. Li, Y. Dong, X. Xiao, Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 321 (2003) 120–125. doi:10.1016/s0022-3093(03)00155-8.
- [11] T. Li, T. Wang, Y. Lu, Y. Dong, L. Jiang, Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys, *Intermetallics.* 52 (2014) 105–109. doi:10.1016/j.intermet.2014.04.001.
- [12] S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, *J. Appl. Phys.* 109 (2011). doi:10.1063/1.3587228.
- [13] M. Kamal, A.B. El-Bediwi, T. El-Ashram, M.E. Dorgham, The Role of Valence Electron Concentration on the Structure and Properties of Rapidly Solidified Sn-Ag Binary Alloys, *Mater. Sci. Appl.* 03 (2012) 179–184. doi:10.4236/msa.2012.33028.
- [14] U. Mizutani, Introduction to the electron theory of Metals, Cambridge Univ. Press. (2001). doi:10.1016/0022-2860(77)87053-1.
- [15] Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, P.K. Liaw, Solid-solution phase formation rules

- for multi-component alloys, *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008) 534–538. doi:10.1002/adem.200700240.
- [16] X. Yang, Y. Zhang, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 233–238. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.
- [17] A. Cunliffe, J. Plummer, I. Figueroa, I. Todd, Glass formation in a high entropy alloy system by design, *Intermetallics*. 23 (2012) 204–207. doi:10.1016/j.intermet.2011.12.006.
- [18] S. Guo, C.T. Liu, Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 21 (2011) 433–446. doi:10.1016/S1002-0071(12)60080-X.
- [19] B.E. Macdonald, Z. Fu, B. Zheng, W. Chen, Y. Lin, F. Chen, L. Zhang, J. Ivanisenko, Y. Zhou, H. Hahn, Recent Progress in High Entropy Alloy Research, 69 (2017) 2024–2031. doi:10.1007/s11837-017-2484-6.
- [20] J. Yeh, Recent progress in high-entropy alloys, (2014). doi:10.3166/acsm.31.633-648.
- [21] D.B. Miracle, O.N. Senkov, *Acta Materialia* A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Mater.* 122 (2017) 448–511. doi:10.1016/j.actamat.2016.08.081.
- [22] M.S. Lucas, G.B. Wilks, L. Mauger, J.A. Muñoz, O.N. Senkov, E. Michel, J. Horwath, S.L. Semiatin, M.B. Stone, D.L. Abernathy, E. Karapetrova, Absence of long-range chemical ordering in equimolar FeCoCrNi, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012). doi:10.1063/1.4730327.
- [23] O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, P.K. Liaw, Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics*. 18 (2010) 1758–1765. doi:10.1016/j.intermet.2010.05.014.
- [24] O.N. Senkov, J.M. Scott, S. V. Senkova, D.B. Miracle, C.F. Woodward, Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 6043–6048. doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.171.
- [25] C.J. Tong, Y.L. Chen, S.K. Chen, J.W. Yeh, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.J. Lin, S.Y. Chang, Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 36 (2005) 881–893. doi:10.1007/s11661-005-0283-0.
- [26] S. Guo, L. Jiang, H. Kang, Z. Cao, B. Wen, Y. Dong, Y. Lu, H. Ruan, T. Li, Z. Wang, J. Jie, T. Wang, A Promising New Class of High-Temperature Alloys: Eutectic High-Entropy Alloys, *Sci. Rep.* 4 (2014) 0–5. doi:10.1038/srep06200.
- [27] Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Prog. Mater. Sci.* 61 (2014) 1–93. doi:10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
- [28] Z. Wu, S.A. David, D.N. Leonard, Z. Feng, H. Bei, Microstructures and mechanical properties of a welded CoCrFeMnNi high-entropy alloy, *Sci. Technol. Weld. Join.* 23

- (2018) 585–595. doi:10.1080/13621718.2018.1430114.
- [29] H. Nam, C. Park, J. Moon, Y. Na, H. Kim, Materials Science & Engineering A Laser weldability of cast and rolled high-entropy alloys for cryogenic applications, *Mater. Sci. Eng. A*. 742 (2019) 224–230. doi:10.1016/j.msea.2018.11.009.
- [30] Z. Wu, S.A. David, Z. Feng, H. Bei, Weldability of a high entropy CrMnFeCoNi alloy, *Scr. Mater.* 124 (2016) 81–85. doi:10.1016/j.scriptamat.2016.06.046.
- [31] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, High-entropy alloy: challenges and prospects, *Mater. Today*. 19 (2016) 349–362. doi:10.1016/j.mattod.2015.11.026.
- [32] J. Yeh, S. Lin, Breakthrough applications of high-entropy materials, (2018) 3129–3137. doi:10.1557/jmr.2018.283.
- [33] C.L. Jenney, A. O'Brien, *Welding handbook*, 1991. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [34] J.N. Pires, A. Loureiro, T. Godinho, P. Ferreira, B. Fernando, J. Morgado, *Welding robots*, 2003. doi:10.1109/MRA.2003.1213616.
- [35] S. Edition, *Metallurgy Second Edition Welding Metallurgy*, 2003. doi:10.1016/j.theochem.2007.07.017.
- [36] E.D. Lopes, M.R. M., *Metalurgia da Soldadura*, (1993).
- [37] TELWIN - Welding Technologies, (n.d.). <http://www.telwin.it/pt/prodotti/index.html?id=852030&clmer=81&clpro=&cltec=&clali=&ysotc=&progliv1=0&progliv2=0&progliv3=0&progliv4=0&lingua=P> (accessed November 16, 2018).
- [38] H. Nam, C. Park, C. Kim, H. Kim, N. Kang, Effect of post weld heat treatment on weldability of high entropy alloy welds, *Sci. Technol. Weld. Join.* 23 (2018) 420–427. doi:10.1080/13621718.2017.1405564.
- [39] J.J. Licavoli, M.C. Gao, J.S. Sears, P.D. Jablonski, J.A. Hawk, Microstructure and Mechanical Behavior of High-Entropy Alloys, *J. Mater. Eng. Perform.* (2015). doi:10.1007/s11665-015-1679-7.